

SYNTHESE UND REAKTIVITÄT VON PUSH-PULL-CYCLOPENTADIENON- ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXEN

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophischen Fakultät II
der Universität Zürich

von

PHILIPPE CHARLES AUDERSET
von Cressier sur Morat (FR) und Winterthur (ZH)

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. A.S. Dreiding

Zürich 1987
Zentralstelle der Studentenschaft

SYNTHESE UND REAKTIVITÄT VON PUSH-PULL-CYCLOPENTADIENON- ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXEN

Inaugural-Dissertation

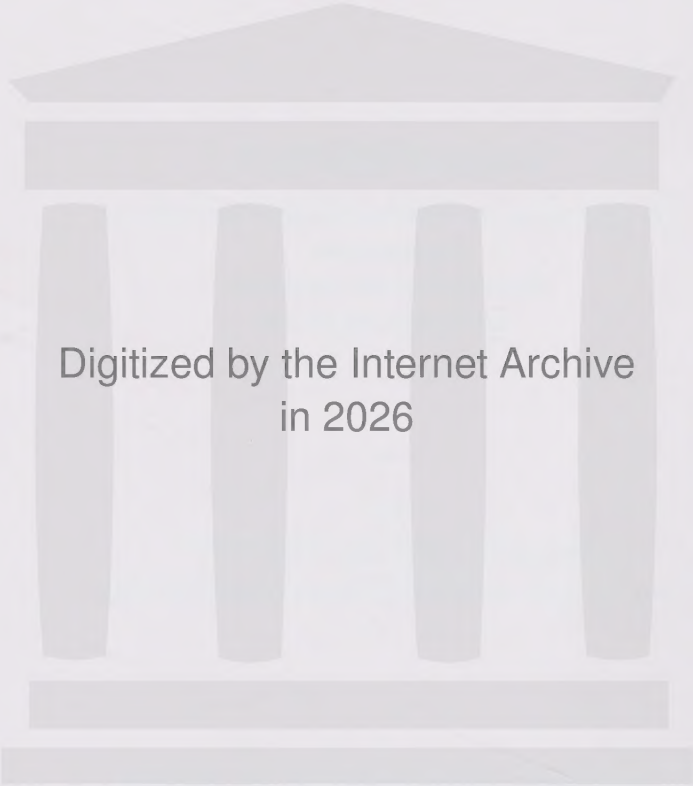
zur Erlangung der Philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophischen Fakultät II
der Universität Zürich

von

PHILIPPE CHARLES AUDERSET
von Cressier sur Morat (FR) und Winterthur (ZH)

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. A.S. Dreiding

Zürich 1987
Zentralstelle der Studentenschaft



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41507227_0040

Für meine Eltern
und für Katrin

Herrn Prof. Dr. A.S. Dreiding

danke ich für das entgegengebrachte Vertrauen und für die Freiheit, in der ich diese Arbeit ausführen durfte.

Herrn Dr. E.R.F. Gesing

gebührt besonderer Dank für das Überlassen des Dissertationsthemas, seine stetige Hilfsbereitschaft und für zahlreiche stimulierende Diskussionen.

All jenen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich meinen Dank aussprechen, insbesondere:

- T.C.C. Gartenmann für anregende Gespräche, für seine Kritikfreudigkeit und für die angenehme Atmosphäre in der wir zusammengearbeitet haben;
- Herrn B. Thueler und seinen Mitarbeitern der Glasbläserei für die Realisation apparativer Spezialwünsche;
- Herrn H.-J. Strolz von der mechanischen Werkstätte für seine aktive und ideenreiche Mitarbeit bei Spezialkonstruktionen;
- Herrn Dr. R.W. Kunz, sowie J. Frei und H. Klotz vom Physikalisch-chemischen Institut für die Unterstützung bei MO-Rechnungen;
- Herrn Dr. J. Hertz vom Anorganisch-chemischen Institut für die Hilfe bei elektrochemischen Versuchen;
- Herrn N. Bild für die kooperative Einstellung bei spontanen MS-Wünschen;
- U. Piantini, M. Hofer und Dr. A. Hafner für aufwendige ^{13}C -NMR-Messungen;
- E. Rüegger für die massstabgetreue Graphik des Photoreaktors;
- Dr. M. Pirovino für die kritische Redaktion des Manuskripts;
- den Kollegen aus der Gruppe Dreiding für die vielen Hinweise und Ratschläge, die sie mir während der Dissertationszeit zukommen liessen.

Vorbemerkung

Die vorliegende Dissertation ist in vier Teile gegliedert, wobei Schemata, Abbildungen und Literaturzitate fortlaufend numeriert sind.

In Teil A werden nach einer kurzen Einleitung die bisherigen Kenntnisse auf dem Gebiet der Reaktivität und Stabilität von Cyclobutadienen und Cyclopentadienen zusammengefasst. Die Formeln in den Schemata von Teil A sind mit kleinen Buchstaben bezeichnet, in jedem Abschnitt neu mit a beginnend.

Teil B enthält die Problemstellung und die Diskussion der eigenen Arbeiten; die dort aufgeführten Verbindungen sind fortlaufend durch arabische Zahlen repräsentiert.

In Teil C werden die experimentellen Details beschrieben. Die Verbindungen sind gleich repräsentiert wie in Teil B.

Teil D enthält eine unabhängig lesbare Zusammenfassung der wichtigsten Resultate.

Der vorliegende Text wurde am Rechenzentrum der Universität Zürich-Irchel mit Hilfe des Textverarbeitungssystem Waterloo-Script (Version 85.1), einer speziellen Macrobibliothek (Dr. M. Karpf) und des Laserdruckers IBM 6670 geschrieben.

INHALTSVERZEICHNIS

A. BISHERIGE KENNTNISSE	1
1. Einleitung	1
2. Die Cyclobutadien-Cyclopentadienon-Analogie	2
2.1. Cyclobutadiene	4
2.1.1. Die Cyclobutadienstammverbindung	5
2.1.2. Stabile Cyclobutadiene	7
2.1.2.1. Das push-pull-Konzept bei Cyclobutadienen	8
2.2. Cyclopentadienone	11
2.2.1. Die Cyclopentadienonstammverbindung	12
2.2.2. Stabile Cyclopentadienone	13
3. Reaktionen an Cyclopentadienoncyclopentadienylcobaltkomplexen	15
4. Entmetallierungsreaktionen	16
5. π -Ligand-Transfer-Reaktionen	19
B. EIGENE ARBEITEN	21
1. Problemstellung	21

2. Übergangsmetall-vermittelte Cycloadditionen zu push-pull-Cyclopentadienonübergangsmetallkomplexen	22
2.1. Photolysen von Acylinaminen in Gegenwart von	
CpCo(CO) ₂ (<u>1</u>)	22
2.1.1. Umsetzung von 1-Dimethylaminobutin-3-on (<u>2</u>)	22
2.1.1.1. Röntgenstrukturanalyse von <u>3</u>	25
2.1.1.2. Röntgenstrukturanalyse von <u>6</u>	28
2.1.2. Photolyse von Dimethylaminopropinsäuremethylester	
(<u>7</u>), Dimethylaminopropinsäuredimethylamid (<u>10</u>) und	
Dimethylaminopropinal (<u>12</u>) mit CpCo(CO) ₂ (<u>1</u>)	31
2.2. Photolyse von Acylinaminen in Gegenwart anderer carbonylhaltiger Übergangsmetallkomplexe	32
2.2.1. Umsetzung von 1-Dimethylaminobutin-3-on (<u>2</u>) mit	
CpRh(CO) ₂ (<u>13</u>) und CpIr(CO) ₂ (<u>15</u>)	32
2.2.2. Umsetzungen mit Fe(CO) ₅ (<u>16</u>)	33
3. η^4 - π -Ligandtransfer-Reaktionen	36
4. Reaktionen an push-pull-Cyclopentadienonübergangsmetallkomplexen	37
4.1. Umfunktionalisierungen zu neuen push-pull-Cyclopentadienoncobaltkomplexen	37
4.2. Weitere Reaktionen	42
4.3. Entmetallierungsversuche	44
5. ¹³ C-NMR-Betrachtungen	46

6. HMO- und MNDO-Rechnungen zur Stabilität von vollständigen push-pull-[4]Annulenen und -[5]Annulenonen	49
C. EXPERIMENTELLER TEIL	55
1. Allgemeines	55
1.1. Chromatographische Methoden	55
1.2. Schmelzpunkte	56
1.3. Spektroskopische Daten	57
1.4. Sonstige Angaben	58
1.5. Abkürzungen	59
1.6. Serviceleistungen	59
2. Synthese der Ausgangssubstanzen	60
3. Photolysen mit carbonylhaltigen Übergangsmetallkomplexen	61
3.1. Photolyse von 1-Dimethylaminobutin-3-on (<u>2</u>) mit CpCo(CO) ₂ (<u>1</u>)	62
3.2. Röntgenstrukturanalyse von [η^4 -1,2-Diacetyl-3,4-bis(di- methylamino)cyclobutadien](η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (<u>6</u>)	65
3.3. Röntgenstrukturanalyse von [η^4 -2,5-Diacetyl-3,4-bis(di- methylamino)cyclopentadienon](η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (<u>3</u>)	67
3.4. Photolyse von Dimethylaminopropinsäuremethylester (<u>7</u>) mit CpCo(CO) ₂ (<u>1</u>)	69
3.5. Photolyse von Dimethylaminopropinsäuredimethylamid (<u>10</u>) mit CpCo(CO) ₂ (<u>1</u>)	70

3.6. Photolyse von 1-Dimethylaminobutin-3-on (<u>2</u>) mit CpRh(CO) ₂ (<u>13</u>)	71
3.7. Photolyse von 1-Dimethylaminobutin-3-on (<u>2</u>) mit Fe(CO) ₅ (<u>16</u>)	73
3.8. Photolyse von Dimethylaminopropinsäuremethylester (<u>7</u>) mit Fe(CO) ₅ (<u>16</u>)	75
3.9. Photolyse von Dimethylaminopropinal (<u>12</u>) mit Fe(CO) ₅ (<u>16</u>) . . .	77
3.10. [η^4 -2,4-Diacetyl-3,5-bis(dimethylamino)cyclopentadienon]- (η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (<u>4</u>) via η^4 - π -Ligandtransfer- Reaktion	78
4. Reaktionen an push-pull-Cyclopentadienonübergangsmetall- komplexen	79
4.1. [η^4 -2,5-Dicarboxy-3,4-bis(dimethylamino)cyclopentadienon]- (η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (<u>24</u>)	79
4.2. [η^4 -3,4-Bis(dimethylamino)-2,5-dimethoxycarbonylcyclopenta- dienon](η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (<u>8</u>)	80
4.3. [η^4 -3,4-Bis(dimethylamino)-2,5-bis(t-butoxycarbonyl)cyclo- pentadienon](η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (<u>26</u>)	81
4.4. [η^4 -3,4-Bis(dimethylamino)-2,5-bis(dimethylaminocarbonyl)- cyclopentadienon](η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (<u>11</u>)	81
4.5. [η^4 -2,5-Diaminocarbonyl-3,4-bis(dimethylamino)cyclopenta- dienon](η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (<u>27</u>)	82
4.6. [η^4 -2,5-Dicyan-3,4-bis(dimethylamino)cyclopentadienon]- (η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (<u>28</u>)	83
4.7. Reaktion von <u>8</u> mit Diisobutylaluminiumhydrid	84

4.8.	[η^4 -2,4-Dicarboxy-3,5-bis(dimethylamino)cyclopentadienon]-(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (31)	85
4.9.	[η^4 -2,4-Bis(dimethylamino)-3-dimethylaminocarbonylcyclopentadienon](η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (32)	86
4.10.	[η^4 -2,5-Bis(1-phenylhydrazonoethyl)-3,4-bis(dimethylamino)cyclopentadienon](η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (33)	87
4.11.	[η^4 -2-Acetyl-3,4-bis(dimethylamino)-5-(E)-(3-phenylpropenoyl)cyclopentadienon](η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (34)	87
4.12.	[η^4 -3,4-Bis(dimethylamino)-2,5-bis(1-hydroxyiminoethyl)-cyclopentadienon](η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (35)	88
4.13.	[η^4 -2-Acetyl-3,4-bis(dimethylamino)-5-(1-hydroxyiminoethyl)cyclopentadienon](η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (36)	89
4.14.	Reaktion von 3 mit O-Methylhydroxylaminhydrochlorid	90
4.15.	Reaktion von 3 mit Natriumborhydrid	91
4.16.	[η^5 -1,4-Diacetyl-2,3-bis(dimethylamino)-5-methoxycyclopentadienyl](η^5 -cyclopentadienyl)cobalticeniumtetrafluorborat (43)	93
4.17.	[η^5 -1,3-Diacetyl-2,4-bis(dimethylamino)-5-methoxycyclopentadienyl](η^5 -cyclopentadienyl)cobalticeniumtetrafluorborat (44)	94
4.18.	[η^5 -1,2-Bis(dimethylamino)-3,5-dimethoxycarbonyl-4-methoxycyclopentadienyl](η^5 -cyclopentadienyl)cobalticeniumtetrafluorborat (45)	95
4.19.	[η^5 -1,2-Bis(dimethylamino)-3,5-bis(dimethylaminocarbonyl)-4-methoxycyclopentadienyl](η^5 -cyclopentadienyl)cobalticeniumtetrafluorborat (46)	96

4.20. [η^5 -1,4-Diacetyl-2,3-bis(dimethylamino)-5-hydroxycyclopentadienyl](η^5 -cyclopentadienyl)cobalticeniumchlorid (<u>47</u>)	96
4.21. Reaktion von <u>48</u> mit Cerammoniumnitrat	97
4.22. Reaktion von <u>3</u> mit Cerammoniumnitrat	98
 D. ZUSAMMENFASSUNG DER WICHTIGSTEN RESULTATE	 99
 LITERATUR	 103

A. BISHERIGE KENNTNISSE

1. Einleitung

Wenige Voraussagen der theoretischen Chemie haben zu einer derartigen Fülle von Experimenten geführt wie diejenigen aus Hückel's Molekül-Orbital-Theorie [1]. Trotz unzähliger Verfeinerungen und Neuformulierungen stützt sich der organische Chemiker stets auf die einfache Hückel-Regel, die besagt, dass planare monocyclische, konjugierte Polyene der Zusammensetzung $(C_2H_2)_n$ den Annulenen (gerade Anzahl C-Atome) mit $4n+2$ π -Elektronen aromatisch, solche mit $4n$ π -Elektronen antiaromatisch sind. Benzol ist der bekannteste Vertreter in der Reihe der durch Delokalisation stabilisierten planaren $4n+2$ π -Systeme; Cyclobutadien ist der Prototyp des $4n$ π -Typs. In den Annulenonen, den entsprechenden Systemen der Zusammensetzung $[(C_2H_2)_n CO]$ (ungerade Anzahl C-Atome), trägt das Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe aufgrund der Polarisierung dieser Bindung eine positive Teilladung. Damit sind planare Annulenone mit einer ungeraden Anzahl cyclischer Doppelbindungen (z.B. Cyclopropenon) nach Hückel potentiell aromatisch ($4n+2$ π -Elektronen), diejenigen mit einer geraden Anzahl Doppelbindungen - wie das Cyclopentadienon - potentiell antiaromatisch ($4n$ π -Elektronen) und somit instabil. Viele mühselige, oft entmutigende Versuche, solche Moleküle zu synthetisieren, führten in neuester Zeit

zu einigen substituierten, unter Sauerstoffausschluss existenzfähigen Cyclobutadienen und zu mehreren stabilen Cyclopentadienonen.

2. Die Cyclobutadien-Cyclopentadienon-Analogie

Cyclobutadien und Cyclopentadienon haben nach Hess und Schaad [2] negative RE und REPE-Werte¹⁾, die den antiaromatischen Charakter dieser Verbindungen belegen. Die Ringstromindices²⁾ nach Jug [3] zeigen ebenfalls diese Antiaromatizitätstendenz an.

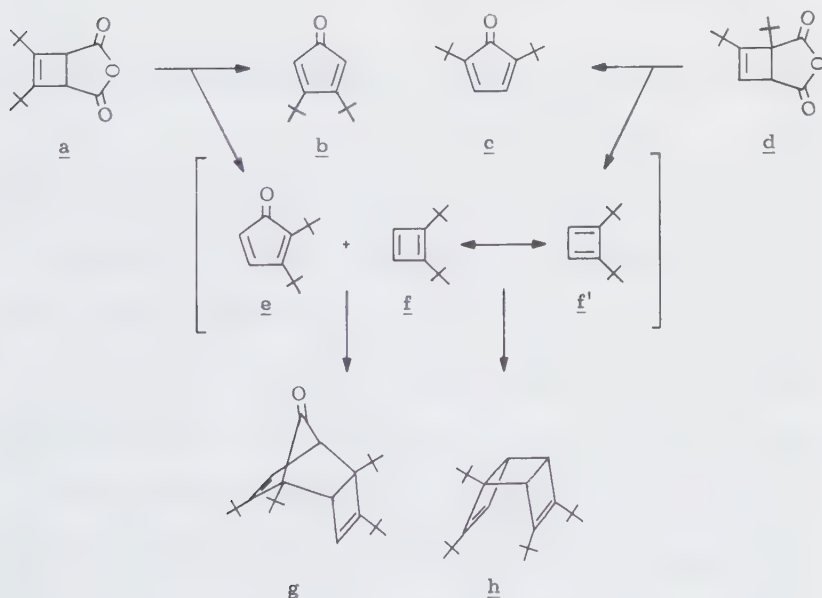
Sowohl Cyclobutadien als auch Cyclopentadienon sind bei Raumtemperatur nicht isolierbar; sie dimerisieren schon bei 35 - 40 K unter Bildung ihrer endo-Addukte. Während für Cyclopentadienon zwei t-Butylgruppen bereits

1) Die Resonanzenergie (RE) einer konjugierten Verbindung wird definiert als Differenz zwischen der Hückel-MO-Energie und der π -Energie eines lokalisierten (olefinischen) Systems, die man additiv aus empirischen Bindungssinkrementen erhält. Der Quotient aus Resonanzenergie und Anzahl π -Elektronen liefert die Resonanzenergie pro Elektron (REPE). Z.B. Cyclobutadien: -0,268 β ; Cyclopentadienon: -0,016 β ; Benzol: +0,065 β .

2) Der Ringstromindex einer cyclisch konjugierten Verbindung entspricht unter Berücksichtigung aller Valenzorbitale der geringsten Bindungsordnung des Ringsystems. Z.B. Cyclobutadien: 0,980; Cyclopentadienon: 1,176; Benzol: 1,751.

genügen [4], um die Reaktivität des Ringsystems soweit herabzusetzen, dass bei Raumtemperatur stabile Monomere erhalten werden, ist dies für Cyclobutadien nicht ausreichend. Dies sei an folgendem Beispiel gezeigt. Die Tieftemperaturphotolyse [5] der beiden di-t-butylsubstituierten Anhydride a und d (Schema 1) liefert neben den monomer existenzfähigen Di-t-butylcy-

Schema 1



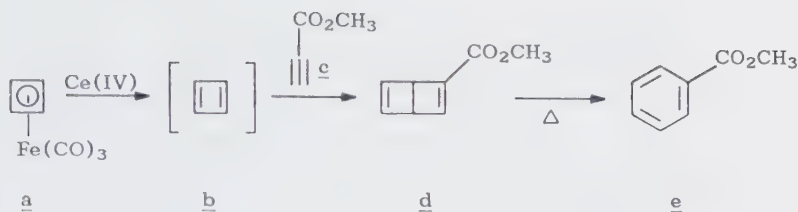
clopentadienonen b und c zwei zusätzliche Produkte, nämlich g und h. Die Dienone b und c dimerisieren infolge sterischer Hinderung selbst bei Raumtemperatur nicht. Das 1,2-Di-t-butylcyclobutadien (f) vermag nur mit dem in der Matrix ebenfalls vorliegenden 2,3-Di-t-butylcyclopentadienon (e) zum Addukt g zu reagieren. Unverbrauchtes Cyclobutadien f bzw. f' dimerisiert

zum Tricyclus h. Bemerkenswert ist dabei, dass bei den $[4+2]\pi$ -Cycloadditionen von Cyclopentadienonen und Cyclobutadienen erstere immer als Diene reagieren, obwohl sie im Vergleich zu den Cyclobutadienen die geringere Elektronendichte aufweisen. Formal gesehen reagieren diese Reaktanden nach Art einer Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf.

2.1. Cyclobutadiene

Obwohl die bis Ende 1965 bekannt gewordenen Arbeiten zu Versuchen zur Synthese von Cyclobutadienen ein ganzes Buch füllen [6], war es bis zu diesem Zeitpunkt nicht gelungen, die Stammverbindung oder ein substituiertes Derivat des Cyclobutadiens abzufangen. Die 1956 publizierte Voraussage von Longuet-Higgins und Orgel [7], dass durch die Komplexierung von Cyclobutadien an ein Übergangsmetall ein stabilisierender Effekt zu erwarten sei, konnte von Criegee und Schröder [8] sowie Hübel et al. [9] erst 1959 durch die Synthese der ersten Cyclobutadienübergangsmetallkomplexe, nämlich dem Tetramethylcyclobutadiennickelchlorid und dem Tetraphenylcyclobutadientricarbonyleisen, experimentell bestätigt werden. Pettit et al. [10] stellten 1965 den ersten Komplex der Cyclobutadienstammverbindung, das $C_4H_4Fe(CO)_3$ dar, der aufgrund seiner Reaktivität gegenüber Elektrophilen aromatischen Charakter aufweist [11]. Durch Oxidation mit $Ce(IV)$ -Salzen wurde das Cyclobutadien (b) freigesetzt, welches aber sofort dimerisierte oder mit einem anderen Dienophil abgefangen werden konnte. Als Beweis für die Existenzfähigkeit von b wurde das Produkt der Dekomplexierung von a in flüssigem Stickstoff abgefangen und in Gegenwart von Propionsäuremethylester (c) erwärmt (Schema 2). Der zunächst gebildete Dewarbenzolester d lagerte sich thermisch in den Benzoessäureester e um.

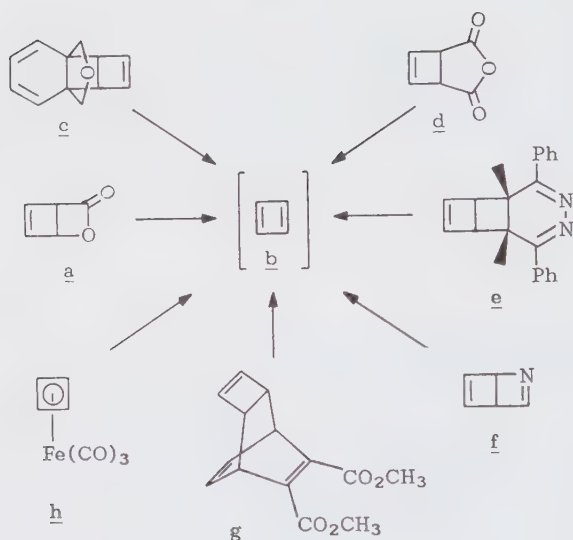
Schema 2



2.1.1. Die Cyclobutadienstammverbindung

Der entscheidende Durchbruch gelang 1972 unabhängig voneinander zwei amerikanischen Arbeitsgruppen durch Anwendung der Matrixisolationstechnik bei der Photolyse des Lactons **a** (Schema 3). Corey et al. [13] hatten diese Verbindung 1964 erstmals hergestellt und bereits damals vorausgesagt, dass dieses Molekül eine ideale Vorstufe zur Erzeugung von Cyclobutadien (**b**) sei. Die Tatsache, dass bei Bestrahlung des α -Lactons **a** in Gegenwart von Pentacarbonylisen [14] oder Cyclopentadienyldicarbonylcobalt [15] die entsprechenden Cyclobutadienübergangsmetallkomplexe erhalten wurden, und der Hinweis, dass bei der Flash-Pyrolyse von **a** Cyclobutadien (**b**) gebildet wurde [16], bestätigten diese Prognose. Entsprechend gross blieb das Interesse am photochemischen Verhalten von α -Pyrone und seinem bicyclischen Valenzisomeren **a** [17]. So gelang es Chapman et al. [18] und Krantz et al. [19], durch Bestrahlen von **a** in einer Argonmatrix bei 8 K Cyclobutadien (**b**) zu erhalten und durch sein IR-Spektrum zu charakterisieren. Dieses zeigt zwei intensive Banden bei 1240 und 570 cm⁻¹ [20], welche mit den für **b** berechneten Werten [21] übereinstimmen. Erwärmen der Argonmatrix über

Schema 3

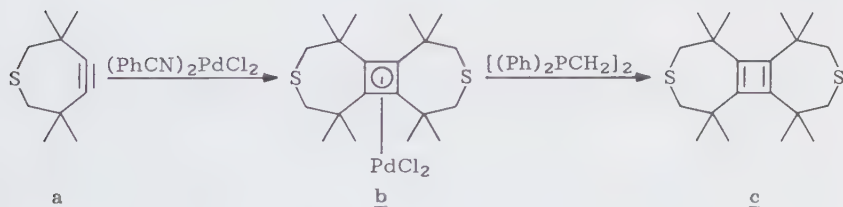


35 K führte zur Dimerisierung, während bei gleichzeitiger Bestrahlung Acetylen gebildet wurde. Analoge Untersuchungen an deuterierten Derivaten [22] von **a** liessen keinen Zweifel daran, dass das gemessene IR-Spektrum tatsächlich dem Cyclobutadien (**b**) zuzuordnen ist. Masamune et al. [23] unterwarfen den cyclischen Ether **c** in einer Edelgasmatrix bei 78 K einer Photospaltung und beobachteten im UV-Spektrum ein Maximum bei 300 - 305 nm. Auch Maier et al. [24] fanden bei der Photofragmentierung von **d** und **e** bei 78 K ein Absorptionsmaximum bei 301 nm. Als weitere Vorstufen zur photochemischen Erzeugung von Cyclobutadien (**b**) wurden neben den bereits erwähnten Verbindungen auch das Dewar-Pyridin **f** [18], das Addukt von Acetylendicarbonsäuredimethylester und Cyclooctatetraen nämlich **g** [25], sowie der Cyclobutadieneisenkomplex **h** [26] eingesetzt.

2.1.2. Stabile Cyclobutadiene

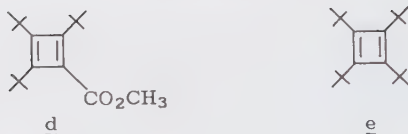
Cyclobutadiene lassen sich, wie bereits erwähnt, durch Assoziation an ein Übergangsmetall stabilisieren. So sind einige Komplexe bekannt [27], auf die hier aber nicht näher eingegangen werden soll. Erwähnenswert ist der von Krebs et al. [28] 1972 publizierte, thermisch hergestellte Dichlorpalladiumkomplex b (Schema 4), da aus ihm durch Ligandverdrängung das erste durch sterische Hinderung stabilisierte (doppeltanellierte) Cyclobutadien c

Schema 4



erhalten wurde. Diese Verbindung ist unter Sauerstoffausschluss in kristallinem Zustand auch bei Raumtemperatur beständig. Durch Messung des Photoelektronenspektrums [29] wurde gezeigt, dass in c ein durch die Schwefelatome unbeeinflusstes [4]Annulen- π -System vorliegt. Als weitere durch sperrige Substituenten stabilisierte Cyclobutadiene sind das Tri-t-butylderivat d von Masamune et al. (1973, [30]) und das von Maier et al. (1978, [31]) aus der Thermolyse des entsprechenden Tetrahedrans erhaltene Tetra-t-butylcyclobutadien (e) bekannt (Abbildung 1). Beide sind ebenfalls bei Raumtemperatur stabil, besitzen jedoch wie c eine hohe Sauerstoffaffinität.

Abbildung 1

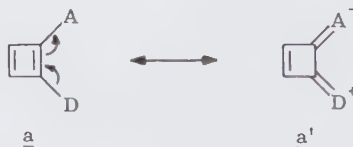


Durch den Einbau elektronenziehender Substituenten wird keine Stabilisierung erreicht. So konnte z.B. das Tetrakis(trifluormethyl)cyclobutadien nur als Dimeres isoliert werden [32]. Einen guten Überblick über die Versuche der Synthese weiterer stabiler monomerer Cyclobutadiene geben die Übersichtsartikel von Maier [33] und Masamune et al. [34].

2.1.2.1. Das push-pull-Konzept bei Cyclobutadienen

1958 postulierte J.D. Roberts [35], dass die Einführung eines Elektronenakzeptor- (A) und eines Elektronendonorsubstituenten (D) an vicinalen Kohlenstoffen des Cyclobutadiens a aufgrund des Beitrags einer weiteren Reso-

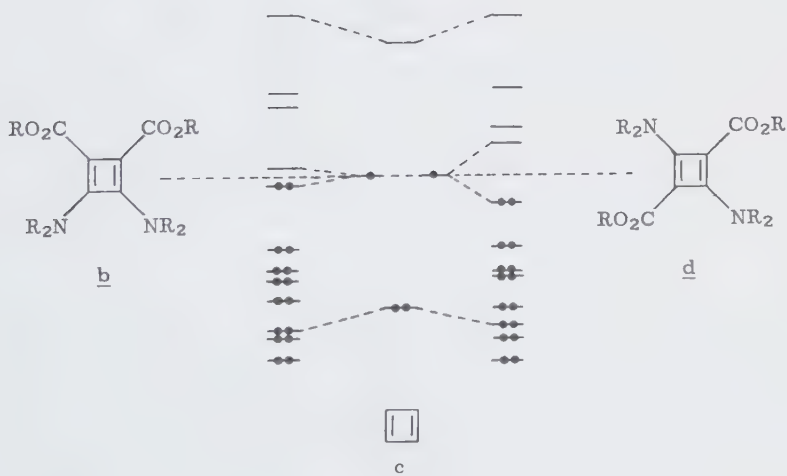
Schema 5



nanzstruktur a' (Schema 5) zu stabileren Systemen führen sollte. Hückel-MO-Rechnungen [36] bestätigten diese Stabilisierung durch den sogenannten "push-pull-Effekt". Trotz dieser günstigen theoretischen Ausgangs-

lage hatten intensivste Bemühungen zur Synthese solcher Verbindungen keinen Erfolg [37]. Cyclobutadiene des Typs a konnten lediglich als Tricarbonylisenkomplexe hergestellt [38], jedoch nicht ohne Zersetzung entmetalliert werden [39]. Die Einführung von zwei push-pull-Paaren bewirkt durch elektronische Faktoren eine bessere Stabilisierung des Cyclobutadiens. Das von Gompper und Seybold [40] aufgestellte Hückel-MO-Diagramm (Abbildung 2) aus der Störungsrechnung 1. Ordnung zeigt, dass das gekreuzt³⁾ sub-

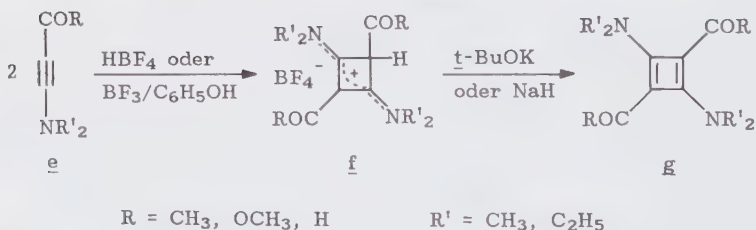
Abbildung 2



3) Der Begriff "gekreuzt" stammt von Gompper und Seybold [40]. Damit ist die antiparallele Lage der push-pull-Substituenten gemeint. Dementsprechend verwenden wir den Begriff "ungekreuzt" für die parallele Anordnung der Substituenten.

stituierte Cyclobutadien d stabiler sein muss als sein Isomeres b. Dies steht im Einklang mit den REPE-Werten nach Hess und Schaad [41], die für b ($R=H$, $-0,054 \beta$) und d ($R=H$, $-0,028 \beta$) einen merklichen Verlust an Antiaromatizität (d.h. Gewinn an Aromatizität) gegenüber c ($-0,268 \beta$) voraussagen. Die Synthese solcher gekreuzter push-pull-Cyclobutadiene g gelang bereits 1968 sowohl Gompper und Seybold [42] als auch Neuenschwander und Niederhauser [43] durch "Dimerisierung" der Inamine e (Schema 6)

Schema 6



über isolierbare Cyaninsalze f und anschliessende Deprotonierung. Diese Cyclobutadiene g sind in kristallinem Zustand unter Wasser- und Sauerstoffausschluss bei Raumtemperatur stabil. Entsprechend dem postulierten Reaktionsmechanismus [40,44] wurden nur gekreuzte Cyclobutadiene isoliert. Die ungekreuzten Isomeren konnten bisher nicht synthetisiert werden. Eine Röntgenstrukturanalyse [45] von g ($R=\text{C}_2\text{H}_5$) zeigt, dass der viergliedrige Ring als etwas verzerrtes, innerhalb der Fehlergrenze planares Quadrat vorliegt. Die C-N-Bindungen sind stark verkürzt (vergleichbar mit $\text{C}=\text{N}$ in Pyridin) und liegen in der Ringebene, während die C-C-Bindungen zu den Estergruppen aus der Ebene gebogen sind; ihre Längen sind mit jenen entsprechender Bindungen α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen vergleichbar.

Die kürzlich unternommenen Versuche [46], durch photochemisch induzierte oder thermisch Übergangsmetall-vermittelte [2+2]-Cycloaddition von *p*-Dimethylamino-*p*'-nitrodiphenylethin die entsprechenden push-pull-Cyclobutadiene beziehungsweise deren Komplexe zu erhalten, blieben erfolglos.

2.2. Cyclopentadienone

Bereits Japp et al. (1887 [48]) hatten das 3,4-Diphenylcyclopentadienon generiert, jedoch nur als Dimeres isoliert. Das erste monomere Cyclopentadienonderivat, das Tetraphenylcyclopentadienon, wurde 1925 von Ziegler et al. [47] synthetisiert. Damit war man mit der Chemie der Cyclopentadienone derjenigen der Cyclobutadiene schon früh voraus. Einige di-, tri- und tetrasubstituierte, monomere stabile Cyclopentadienone wurden auf verschiedenen Wegen hergestellt und bezüglich ihrer Reaktivität untersucht [49]. So ist beispielsweise das Tetrakis(trifluormethyl)cyclopentadienon [50] im Gegensatz zum entsprechenden Cyclobutadien stabil; bereits zwei *t*-Butylgruppen in 2,5-, 3,4- oder 2,4-Stellung genügen, um die Dimerisierung durch Diels-Alder-Addition zu verhindern [4]. Auch das Tri-*t*-butylderivat wurde 1961 problemlos synthetisiert [51]. Die Einführung der vierten *t*-Butylgruppe jedoch bereitete Schwierigkeiten; erst 1978 gelang sie Maier et al. [52] bei der Synthese des Tetra-*t*-butyltetrahedrans [31].

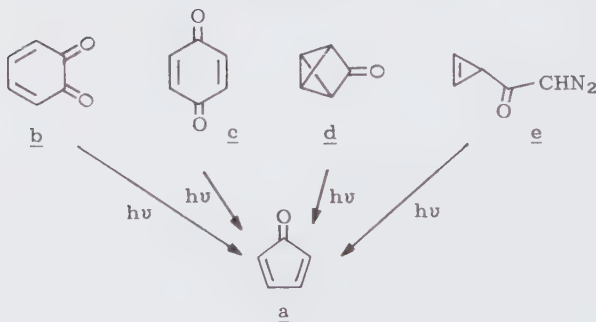
1958 wurde von Schrauzer [53] die erste thermisch, 1959 von Wender et al. [54] die erste photochemisch induzierte Synthese eines stabilen Cyclopentadienonübergangsmetallkomplexes beschrieben. Das Tetraphenylcyclopentadienontricarboneisen und Tetraphenylcyclopentadienoncyclopentadienylcobalt wurden aus Diphenylacetylen und Pentacarbonylisen respektive Cyclopenta-

dienyldicarbonylcobalt erhalten. Der erste Übergangsmetallkomplex der Stammverbindung des Cyclopentadienons wurde 1960 thermisch unter Druck aus Acetylen und Pentacarbonyl Eisen von Hübel et al. [55] hergestellt.

2.2.1. Die Cyclopentadienonstammverbindung

Nach intensiven Bemühungen [56] wurde 1971 von Chapman et al. [57] der unsubstituierte Grundkörper hergestellt und das erste IR-Spektrum beschrieben, inzwischen jedoch berichtigt (1982 [58]). Durch Bestrahlen der Verbindungen b - e (Schema 7) in einer Argonmatrix wurde a auch von

Schema 7



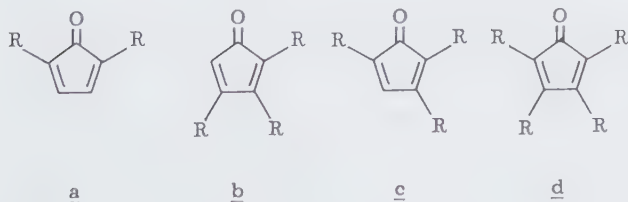
Maier et al. (1985 [59]) photochemisch erhalten. Das Monomer a ist bei 10 K in einer Argonmatrix unbeschränkt haltbar, dimerisiert jedoch bereits bei 40 K. Es zeigt eine typische Carbonylschwingung bei 1725 cm^{-1} , einen charakteristischen $\pi-\pi^*$ -Übergang bei 366 nm und eine weitere Absorption bei 195 nm. Diese UV-Charakteristika entsprechen den berechneten Werten [60] und stimmen mit den beobachteten Daten t-butylsubstituierter Derivate überein

[4a-b,61]. Der Unterschied zwischen reduktivem und oxidativem Halbstufenpotential beträgt nur 2,8 - 3,2 V [61]; dies ist die Folge des tief liegenden LUMO. Damit ist der, bereits aus den UV-Daten ableitbare, geringe HOMO/LUMO-Abstand bestätigt; auch ist so die damit verbundene hohe Reaktivität, insbesondere bezüglich Diels-Alder-Reaktionen, erklärt. Wie durch berechnete Ladungsverteilungen im Cyclopentadienonringsystem vorausgesagt wurde [62], und wie durch ^{13}C -NMR-Spektren stabiler Derivate bestätigt werden konnte [63], trägt das Carbonylkohlenstoffatom die stärkste positive Ladung, gefolgt von den β - und α -Kohlenstoffatomen. Das Dipolmoment von a beträgt 3,13 D [64], womit die Carbonylgruppe deutlich weniger als im Cycloproponon (5,00 D [65]) oder Tropon (4,30 D [66]) polarisiert ist.

2.2.2. Stabile Cyclopentadienone

Wie bereits erwähnt, lassen sich Cyclopentadienone durch Einführung voluminöser (Phenyl-, *t*-Butyl- oder Trialkylsilylgruppen) oder elektronenziehender Substituenten (Trifluormethylgruppen) stabilisieren. Als Beispiele

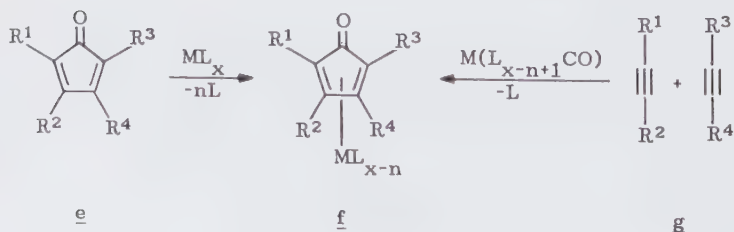
Abbildung 3



$\text{R} = \text{Si}(\text{CH}_3)_3, \text{C}(\text{CH}_3)_3, \text{C}_6\text{H}_5$ (b - d)

unter Normalbedingungen stabiler monomerer Derivate seien die Verbindungen a - d [5,31,52,67] genannt (Abbildung 3). Dabei sind die trimethylsilylsubstituierten Derivate aufgrund ihrer leichten Substituierbarkeit von grösstem Interesse. Die Assoziation an ein Übergangsmetall bietet darüberhinaus die Möglichkeit, monomer nicht fassbare Cyclopentadienone als Liganden zu generieren. So sind bis heute einige verschieden substituierte Übergangsmetallkomplexe des Typs f bekannt [67a,68]; sie wurden entweder aus den entsprechenden Cyclopentadienonen e durch Ligandaustausch mit einem Übergangsmetallkomplex oder durch Übergangsmetall-vermittelte [2+2+2]-Cycloaddition⁴) von zwei Alkinen g mit einem Kohlenmonoxidmolekül hergestellt (Schema 8).

Schema 8

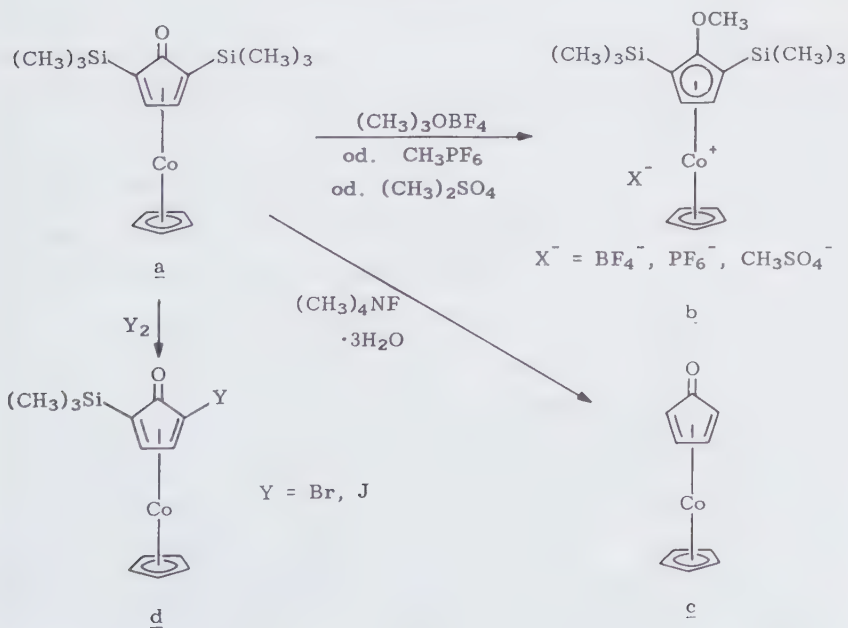


4) Gemäss [67a] beschreibt der Term "[2+2+2]-Cycloaddition" die Anzahl der an der Reaktion beteiligten Elektronen.

3. Reaktionen an Cyclopentadienonycyclopentadienylcobaltkomplexen

Bis Ende der 70er Jahre wurde an den bis dahin bekannten Übergangsmetallkomplexen der Cyclopentadienone weder Bestrebungen zu ihrer Derivatisierung unternommen, noch wurde versucht, sie als Synthone einzusetzen. Erst nach der Synthese von Cobalt-komplexierten Bis(trimethylsilyl)derivaten [67a] wurden erste Untersuchungen dieser Art durchgeführt (Schema 9). Die Alkylierung von a mit Trimethyloxoniumtetrafluorborat, Dimethylsulfat oder Methylhexafluorphosphat führte zu den entsprechenden Cobalticeniumsalzen b [69], die sich durch erhöhte Reaktivität gegenüber Nucleophilen

Schema 9



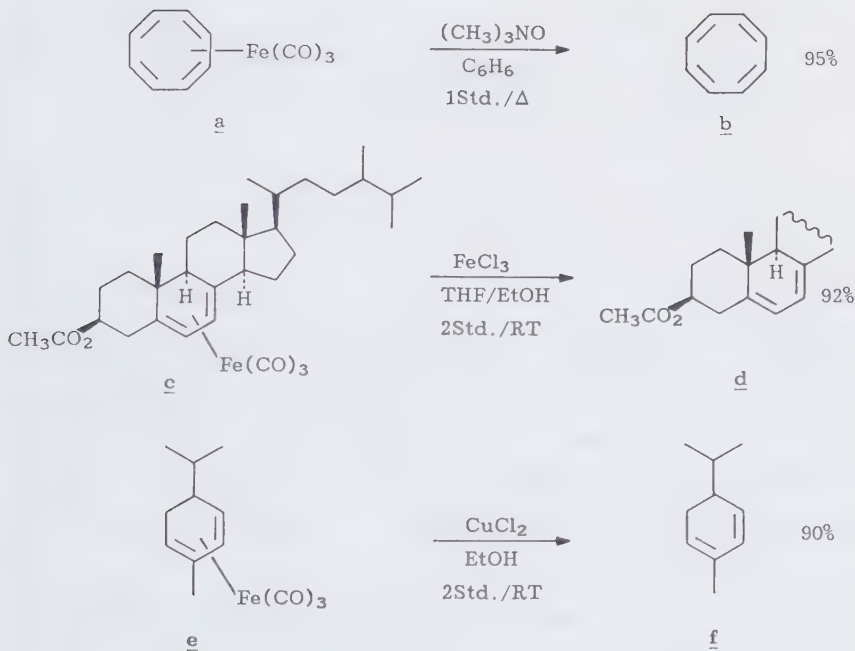
auszeichnen. Protodesilylierung von a ergab den Komplex der Stammverbindung c [67a], während mit Brom oder Jod durch Halogenodesilylierung die entsprechenden Monohalogenderivate d [70] erhalten wurden. Gegenüber Reduktionsmitteln, wie z.B. NaBH_4 oder LiAlH_4 , und unter Hydrierbedingungen ($\text{H}_2/\text{Kat.}$) erwies sich a als inert [71].

4. Entmetallierungsreaktionen

Die Bedingungen, unter welchen Liganden von Übergangsmetallkomplexen freigesetzt werden können, sind von deren Assoziationsstärke, d.h. sowohl vom Übergangsmetall als auch von der Art des Liganden, abhängig. Die Stabilität oder Reaktivität des freizusetzenden Liganden ist dabei selbstverständlich von entscheidender Bedeutung. So lassen sich z.B. ($\eta^6\text{-Aren}$)tricarbonylchromkomplexe bereits durch die Einwirkung von Sonnenlicht und Luftsauerstoff entmetallieren [72]. Während bei dieser Methode das Chrom oxidiert wird und somit für weitere direkte Synthesen verloren geht, gelingt es, unter Kohlenmonoxiddruck durch Ligandverdrängung neben dem freigesetzten Aren Hexacarbonylchrom zurückzugewinnen [73]. Anstelle von Kohlenmonoxid können als Zweielektronenliganden Verbindungen vom Typ R_3P , R_3As oder Pyridin eingesetzt werden [74]. Für oxidationsempfindliche Liganden ist die Entmetallierung durch Ligandverdrängung die Methode der Wahl, sie kann jedoch nicht auf alle Übergangsmetalle übertragen werden, konnte aber - wie bereits erwähnt (Abschnitt 2.1.2.) - bei der Synthese des ersten durch sterische Substituenten stabilisierten Cyclobutadiens erfolgreich angewendet werden.

Die Methoden zur Entmetallierung von (η^4 -Dien)tricarbonylisenkomplexen waren alle oxidativ. Als Oxidationsmittel wurden bisher $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$ [75], FeCl_3

Schema 10

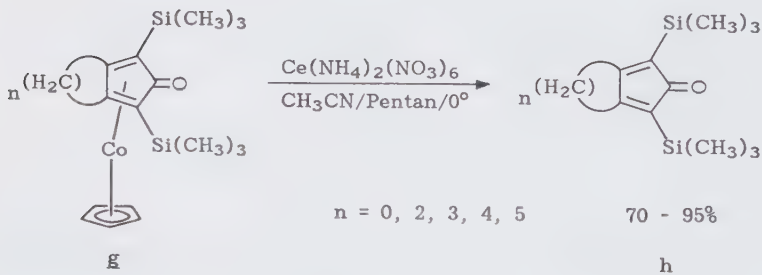


[76], Ce(IV) [77], Collins Reagents [78], CuCl_2 [79] und Ag(I) [80] eingesetzt. Als Beispiele sollen die in Schema 10 aufgeführten Tricarbonylisenkomplexe **a**, **c** und **e** erwähnt werden, aus denen die Liganden **b**, **d** und **f** in hohen Ausbeuten losgelöst wurden.

Für die Dekomplexierung von (η^4 -Cyclopentadienon)(η^5 -cyclopentadienyl)-cobaltkomplexen wurde bisher meist Cerammoniumnitrat in einem Zweiphasen-

lösungsmittelsystem (Acetonitril/Pentan) bei 0° verwendet. Aus den Komplexen des Typs g (Schema 11) wurden so die Cyclopentadienone h erhalten

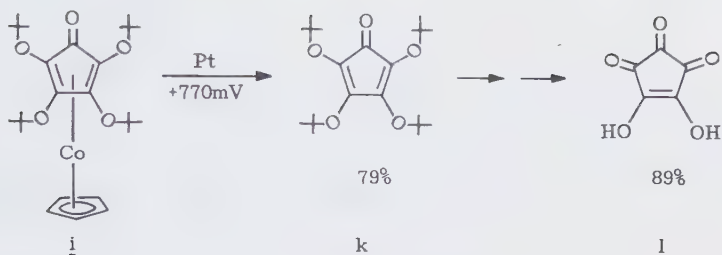
Schema 11



[67a,70]. Nur das organische Produkt befindet sich dabei in der Pentanphase und kann so elegant abgetrennt werden. Diese Freisetzungen verlaufen in hohen Ausbeuten (70-95%), setzen jedoch voraus, dass das gewünschte Zielmolekül in Pentan gut löslich ist. Bei Verwendung von FeCl_3 oder CuCl_2 sind höhere Reaktionstemperaturen erforderlich, die jedoch häufig zur Bildung von Dimeren führen [81].

Intensive Bemühungen, das (η^4 -Tetra-t-butoxycyclopentadienon)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (i) (Schema 12) auf dem Weg zur Krokonsäure (l) mit üblichen oxidativen Standardbedingungen zu entmetallisieren, schlugen fehl [82]. Als einziges organisches Produkt konnte mit $\text{CuCl}_2 \times \text{H}_2\text{O}/\text{Et}_3\text{N}/\text{CH}_3\text{CN}$ N-t-butylacetamid isoliert werden. Die Anwendung elektrochemischer Verfahren, welche als sehr selektive Oxidations/Reduktionsprozesse [83] bekannt sind, wurden bisher kaum für die Entmetallierung metallorganischer Verbindungen eingesetzt [84]. Die Elektrolyse von i bei einem Oxidationspotential von +0,770 V in Acetonitril mit Tetrabutylammoniumperchlorat als Elektrolyt

Schema 12



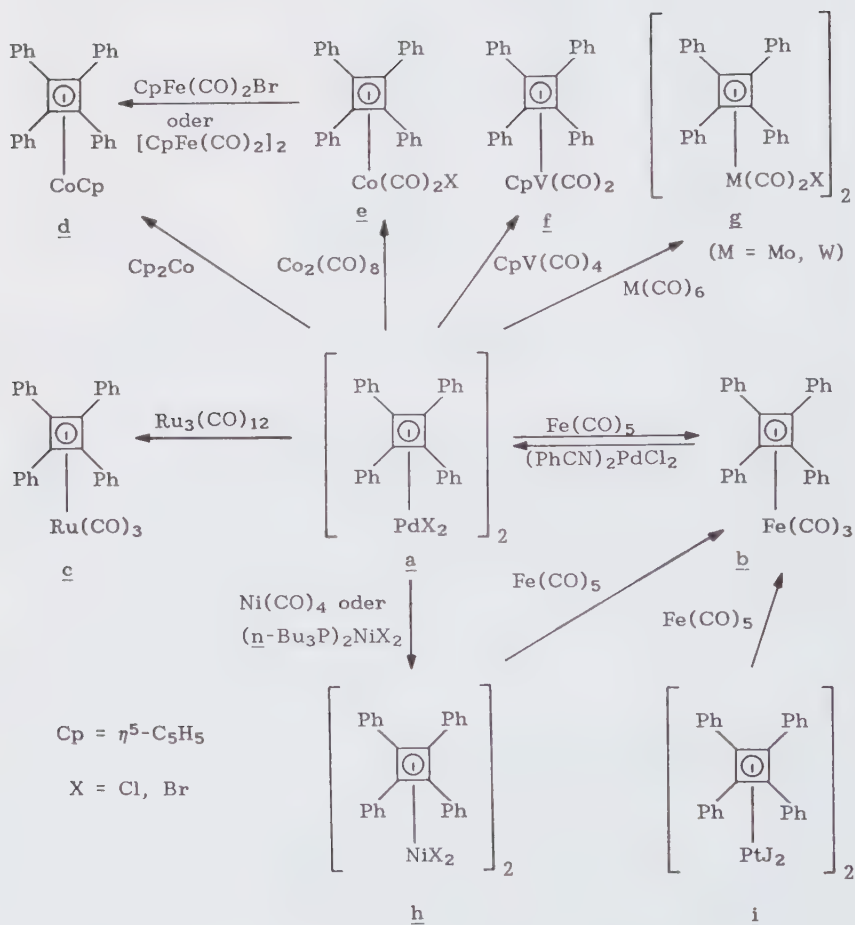
lieferte nach Aufarbeitung in 79%iger Ausbeute das freie Cyclopentadienon k.

Kürzliche Bemühungen einer anderen Arbeitsgruppe [85], [7⁴-Tetrakis-(diethylamino)cyclopentadienon]tricarbonyleisen nach dem gleichen Verfahren zu entmetallisieren, blieben - ebenso wie der Einsatz von oxidativen Dekomplexierungsmethoden - erfolglos.

5. π -Ligand-Transfer-Reaktionen

Die erste π -Ligand-Transfer-Reaktion wurde 1963 von Maitlis und Games beschrieben [86]. Durch die direkte Übertragung von Tetraphenylcyclobutadien gelang es, aus a in 88% Ausbeute b zu generieren (Schema 13). In der Folge wurden einige weitere Beispiele von π -Ligand-Transfer-Reaktionen an Cyclobutadienübergangsmetallkomplexen gefunden [27]. Um die Vielfalt dieser Methode aufzuzeigen, seien die Komplexe c - i [86,87] erwähnt, die z.T. auf anderen Wegen nicht synthetisierbar sind. Dabei ist von besonde-

Schema 13



rem Interesse, dass die Umwandlung von a nach b reversibel [88] und dieses Verfahren somit nicht nur auf Komplexe der im Periodensystem untereinander stehenden Elemente Ni, Pd und Pt anwendbar ist.

B. EIGENE ARBEITEN

1. Problemstellung

Bezüglich des geringen HOMO/LUMO-Abstands und der Anzahl Ring- π -Elektronen sind Cyclopentadienone den Cyclobutadienen ähnlich und werfen daher betreffend Stabilität und Reaktivität gleiche Fragen auf. In dieser Arbeit soll versucht werden, Cyclopentadienone durch die Einführung von push-pull-Substituenten zu stabilisieren, ein Konzept, das bei Cyclobutadienen erfolgreich angewendet wurde. Als erstes Ziel dieser Arbeit setzten wir uns deshalb die Synthese der bisher unbekannten push-pull-Cyclopentadienonübergangsmetallkomplexe durch photochemisch induzierte Übergangsmetall-vermittelte $[2+2+2]$ -Cycloaddition von zwei Acylinaminen mit Kohlenmonoxid. Durch anschließende Entmetallierung dieser Komplexe wollten wir zu den neuen, theoretisch interessanten push-pull-Cyclopentadienonen gelangen. Anhand von Standardreaktionen sollten auch die Reaktivitäten der Ringcarbonylgruppe und der Ringsubstituenten in den Komplexen untersucht werden.

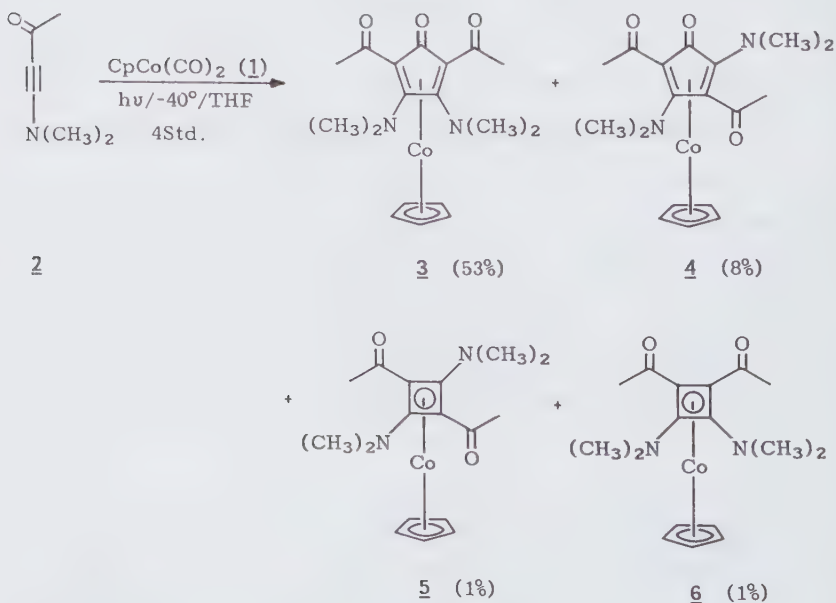
2. Übergangsmetall-vermittelte Cycloadditionen zu push-pull-Cyclopentadienonübergangsmetallkomplexen

2.1. Photolysen von Acylinaminen in Gegenwart von $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ (1)

2.1.1. Umsetzung von 1-Dimethylaminobutin-3-on (2)

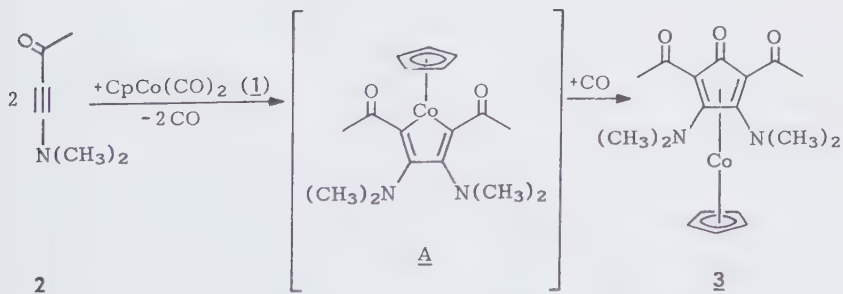
$\text{CpCo}(\text{CO})_2$ (1) wurde mit 1-Dimethylaminobutin-3-on (2) im Überschuss (2 Moläqu.) bei -40° in Tetrahydrofuran bestrahlt (Schema 14) und ergab einen schwarzroten, aufgrund seiner spektroskopischen Daten ungekreuzten

Schema 14



push-pull-Cyclopentadienoncobaltkomplex (34 - 53%), dessen Struktur durch Röntgenstrukturanalyse als das erwartete 2,5-Diacetylderivat 3 identifiziert wurde. Die Strukturparameter von 3 werden in Abschnitt 2.1.1.1. besprochen. Neben 3 wurde auch das schwarzrote, gekreuzte Isomere 4 (8%) isoliert und charakterisiert; das 3,4-Diacetylderivat hatte sich nicht gebildet. Diese Regioselektivität steht in Einklang mit den, auf extended-Hückel-MO-Rechnungen (nur elektronische Faktoren berücksichtigt) basierenden theoretischen Voraussagen von Hoffmann und Stockis [89]; sie steht aber im Widerspruch zu experimentellen Ergebnissen von Yamazaki et al. [90], die sich auf Voluminösitätskriterien stützen. Bei der Cycloaddition des push-pull-Acetylens 2 in der Koordinationsphäre von $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ (1) sind drei regioisomere Cyclopentadienonliganden denkbar. Nach Hoffmann und Stockis sollte hauptsächlich jene Verbindung gebildet werden, bei der die

Schema 15



Elektronenakzeptoren im Metallacyclusintermediat A (Schema 15) die α -Kohlenstoffatome zum Metallatom besetzen, und somit nach Kohlenmonoxidinsertion auch im Cyclopentadienonliganden α -ständig zur Carbonylgruppe

stehen, wie dies in 3 der Fall ist. Nach Yamazakis Theorie hingegen wird aufgrund der grösseren Voluminösität der Dialkylamino- gegenüber den Acylgruppen⁵⁾ das umgekehrte Substitutionsmuster erwartet; das nicht beobachtete 3,4-Diacetylderivat sollte demnach bevorzugt gebildet werden. Elektronische Faktoren überwiegen im vorliegenden Beispiel die sterischen Einflüsse, so dass das Hoffmann-Produkt⁶⁾ bevorzugt gebildet wird. Ausser den Cyclopentadienonkomplexen 3 und 4 wurden auch die beiden möglichen Cyclobutadienkomplexe 5 (gekreuzt) und 6 (ungekreuzt) in kleinen Mengen isoliert. Wegen der Symmetrie beider Moleküle konnte zwischen den Isomeren auf spektroskopischem Weg nicht differenziert werden, so dass von 6 eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt wurde, welche in Abschnitt 2.1.1.2. diskutiert wird. Die Bildung der Cyclobutadienkomplexe 5 und 6 liess sich durch Verwendung eines Überschusses an CpCo(CO)_2 (1) (1,1 Moläqu.) unterdrücken.

5) Als Kriterien für die Voluminösität wurden sowohl die Kegelwinkel nach C.A. Tolmann [91] ($\text{N(CH}_3)_2 \approx 130^\circ$; $\text{COCH}_3 = 105^\circ$; $\text{COOCH}_3 = 100^\circ$), als auch die Sterimol-Parameter nach A. Verloop [92] ($\text{N(CH}_3)_2$: $D_{\text{max}} = 6,16$; COCH_3 : $D_{\text{max}} = 5,49$ [93]; COOCH_3 : $D_{\text{max}} = 5,72$) herangezogen; beide führten zum selben Ergebnis.

6) Im folgenden werden die beiden möglichen ungekreuzten push-pull-Cyclopentadienonisomeren als Hoffmann- bzw. Yamazaki-Produkt bezeichnet.

2.1.1.1. Röntgenstrukturanalyse von 3

Im folgenden sollen die aus der Röntgenstrukturanalyse ersichtlichen Eigenschaften des Komplexes 3 erwähnt und die sich daraus ergebenden Folge-

Abbildung 4: Komplex 3 mit Numerierung der Atome

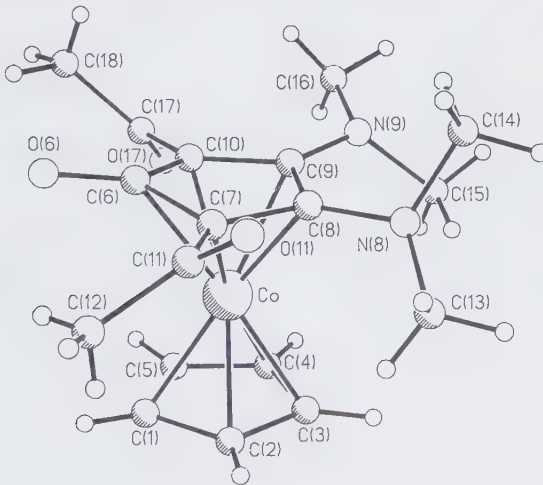
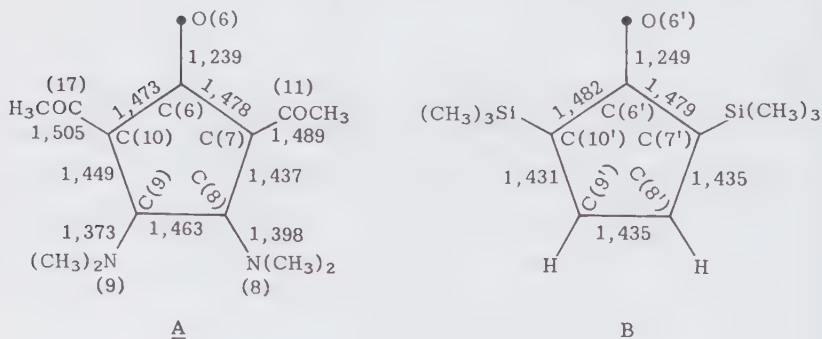


Abbildung 5: Stereoskopische Abbildung von 3



rungen kurz diskutiert werden⁷⁾. Abbildung 4 zeigt eine perspektivische, Abbildung 5 eine stereoskopische Darstellung von **3**. Beim Vergleich der Bindungsabstände mit denen des kürzlich beschriebenen $[\eta^4\text{-2,5-Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienon}](\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{cobalt}$ [94] werden einige

Abbildung 6: Bindungslängen (Å) in den Cyclopentadienonliganden **A** und **B** aus den korrespondierenden Cyclopentadienoncobaltkomplexen



signifikante Unterschiede deutlich (Abbildung 6). Während im Komplex **B** die Bindungsabstände von C(7') bis C(10') nahezu identisch sind, d.h. ein völlig delocalisiertes η^4 -Teilsystem vorliegt, erkennt man im komplexierten push-pull-Cyclopentadienonliganden **A** eine Bildungsalternanz. Der Abstand C(8)-C(9) beträgt 1,463 Å und ist deutlich grösser als die Abstände C(7)-C(8) (1,437 Å) und C(9)-C(10) (1,449 Å), allerdings ein wenig kürzer

7) Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind im Experimentellen Teil (Teil C., Abschnitt 3.3.) angegeben.

als die Einfachbindungsabstände C(6)-C(7) (1,478 Å) und C(6)-C(10) (1,473 Å). Die Tatsache, dass der Abstand C(9)-C(10) grösser als C(7)-C(8) und der Abstand C(9)-N(9) (1,373 Å) kleiner ist als C(8)-N(8) (1,398 Å), lässt sich durch eine bessere Überlappung des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms N(9) mit dem π -Molekülorbital der C(9)-C(10)-Doppelbindung erklären. Aufgrund sterischer Wechselwirkungen der Methylsubstituenten an den Stickstoffatomen kann nur eine Überlappung optimal erfolgen; die zweite ist geringfügig schwächer, bedingt durch Drehung um die C(8)-N(8)-Bindung, neigt jedoch immer noch zur Ausbildung eines pyridinähnlichen C=N-Bindungsabstands (1,352 Å, C-N 1,472 Å). In Übereinstimmung mit diesen Messergebnissen stehen auch die unterschiedlichen Abstände des Cobaltatoms zu den Ringkohlenstoffatomen Co-C(8) und Co-C(9). Während im $[\eta^4\text{-}2,5\text{-Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienon}](\eta^5\text{-cyclopentadienylcobalt})$ die Abstände von Co-C(7') und Co-C(10') nahezu identisch (2,075 Å) und signifikant grösser sind als die ebenfalls fast gleich grossen Abstände Co-C(8') und Co-C(9') (1,992 Å), liegt im Komplex **3** eine völlig andere Situation vor. Hier sind die Abstände Co-C(7) (2,030 Å) und Co-C(8) (2,029 Å) nahezu gleich, die Abstände zur anderen Molekülhälfte, nämlich zu C(9) (2,066 Å) und C(10) (2,046 Å), dagegen deutlich grösser. Interessant hierbei ist die Tatsache, dass das Verhältnis der Abstände zu diesen α - und β -Kohlenstoffatomen verglichen mit dem 2,5-Bis(trimethylsilyl)derivat genau umgekehrt ist. Die Bindungen C(6)-C(7) (1,478 Å) und C(6)-C(10) (1,473 Å) sind etwas länger als entsprechende C-C-Bindungen analoger α,β -ungesättigter Systeme (1,460 Å), während die Bindungen C(7)-C(11) (1,489 Å) und C(10)-C(17) (1,505 Å) zu den Acetylkohlenstoffatomen wesentlich länger, und so eher mit entsprechenden Bindungslängen in gesättigten Ketonen (1,516 Å) vergleich-

bar sind. Der Diederwinkel zwischen den beiden Ebenen des Cyclopentadienons, nämlich der C(7)-C(8)-C(9)-C(10)- und der C(7)-C(6)-C(10)-Ebene, beträgt $12,7^\circ$. Dieser ist erwartungsgemäss etwas grösser als für Cyclopentadienoncobaltkomplexe mit elektronenschiebenden Substituenten in α -Stellung zur Carbonylgruppe, wie z.B. Methyl- (9°) oder Trimethylsilylgruppen ($10,2^\circ$), jedoch immer noch wesentlich kleiner als beim entsprechenden trifluormethylsubstituierten Komplex ($21,3^\circ$), wo die stark elektronenziehenden α -ständigen Substituenten diese Winkelaufweitung begünstigen [71].

2.1.1.2. Röntgenstrukturanalyse von 6

Abbildung 7 zeigt eine perspektivische, Abbildung 8 eine stereoskopische Darstellung von 6⁸⁾ und Abbildung 9 eine Seitenprojektion desselben (η^4 -Cyclobutadien)cobaltsubstruktur. Die Bindungsverhältnisse des Komplexes 6 unterscheiden sich von denen des bereits vor längerer Zeit untersuchten gekreuzten monomeren 1,3-Bis(diethylamino)-2,4-diethoxycarbonylcyclobutadien ([45]; Teil A., Abschnitt 2.1.2.1.). Die Bindungslängen C(6)-C(7) (1,459 Å) und C(6)-C(9) (1,468 Å) sind vergleichbar mit dem Mittelwert der Ringkohlenstoffatomabstände (1,458 Å) im gekreuzten monomeren push-pull-Cyclobutadien, jedoch wesentlich kürzer als C(7)-C(8) (1,496 Å) und C(8)-C(9) (1,485 Å). Wie in 3 kann auch hier aus sterischen Gründen nur ein freies Elektronenpaar, nämlich jenes von N(6), optimal mit dem π -System des Cyclobutadienrings überlappen; die C(7)-N(7)-Bindung (1,400 Å) ist

⁸⁾ Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind im Experimentellen Teil (Teil C., Abschnitt 3.2.) angegeben.

Abbildung 7: Komplex **6** mit Numerierung der Atome

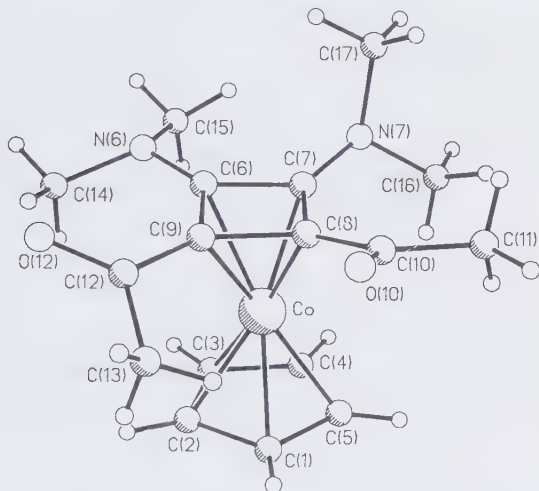
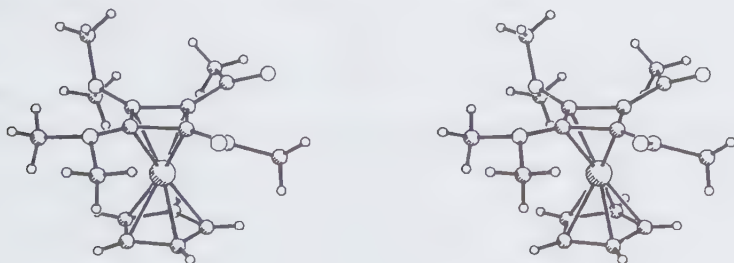
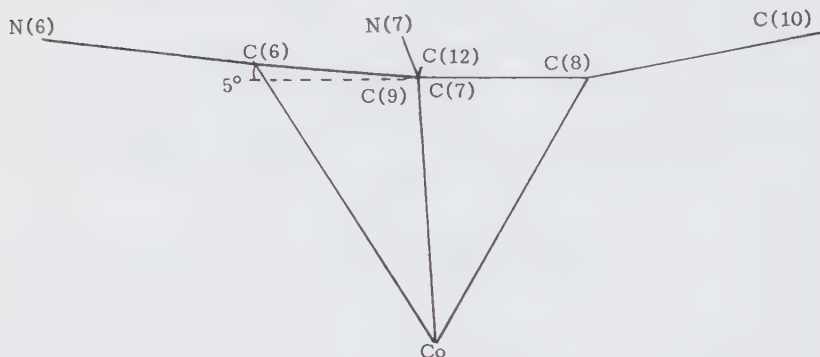


Abbildung 8: Stereoskopische Abbildung von **6**



signifikant länger als die C(6)-N(6)-Bindung (1,361 Å) jedoch immer noch bedeutend kürzer als eine C-N-Einfachbindung (1,472 Å). Die Bindungslängen zwischen den Ring- und den Acetylkohlenstoffatomen C(8)-C(10) (1,457 Å) und C(9)-C(12) (1,464 Å) sind im normalen Bereich

Abbildung 9: Seitenprojektion von 6 zur Illustration der Geometrie des Cyclobutadienrings, der daran gebundenen Atome und der Lage des Cobaltatoms



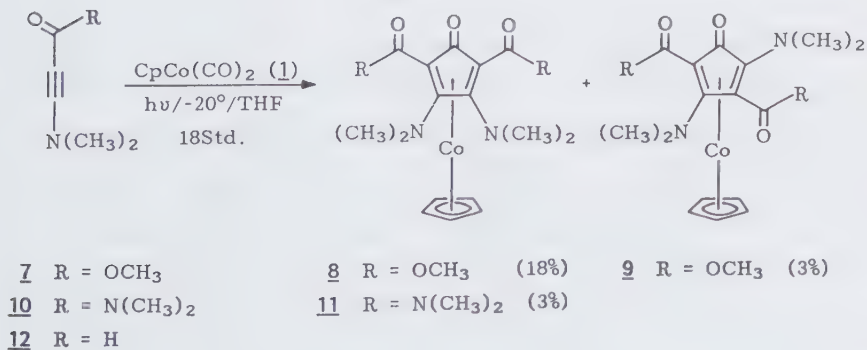
α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen und somit mit den entsprechenden Bindungen des gekreuzten monomeren push-pull-Cyclobutadiens vergleichbar. Auffallend ist, dass N(6) praktisch in der Cyclobutadienebene C(6)-C(7)-C(9) und C(12) nahezu in der Verlängerung der C(7)-C(9)-Achse liegen, während C(10) und N(7) deutlich abgewinkelt sind. Die unterschiedlichen Bindungslängen im Cyclobutadienliganden von 6 lassen vermuten, dass das Cobaltatom nicht gleich an alle Atome des Ringsystems gebunden ist. Dies wird durch die Bindungslängen Co-C(6) (2,103 Å), Co-C(7) (1,992 Å), Co-C(8) (1,942 Å) und Co-C(9) (1,983 Å) bestätigt. Das Cobaltatom sitzt also nicht in der Mitte unterhalb des Cyclobutadiens; es ist stärker an C(7), C(8) und C(9) gebunden als an C(6). Aus Abbildung 9 wird auch ersichtlich, dass der Cyclobutadienring nicht voll planar ist. Der Elektronenschub durch das freie Elektronenpaar von N(6) bewirkt vermutlich, dass C(6) aus der Ebene parallel zum Cyclopentadienylring verschoben ist.

Der Ligand im Komplex **6** ist das erste Beispiel eines ungekreuzten push-pull-Cyclobutadiens. Gompper und Seybold haben diesem System aufgrund von Hückel-MO-Betrachtungen zwar eine höhere Stabilität gegenüber der Stammverbindung, jedoch eine geringere Stabilität als dem entsprechenden gekreuzten push-pull-Cyclobutadien vorausgesagt. Dies stimmt auch mit den von Hess und Schaad berechneten REPE-Werten überein (Teil A., Abschnitt 2.1.2.1.).

2.1.2. Photolyse von Dimethylaminopropinsäuremethylester (**7**), Dimethylaminopropinsäuredimethylamid (**10**) und Dimethylaminopropinal (**12**) mit $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ (**1**)

Die Photolyse von $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ (**1**) mit Dimethylaminopropinsäuremethylester (**7**) bei -20° führte zu den beiden Cyclopentadienoncobaltkomplexen **8** (18%) und **9** (3%) (Schema 16). Auch hier konnte das Yamazaki-Produkt nicht iso-

Schema 16



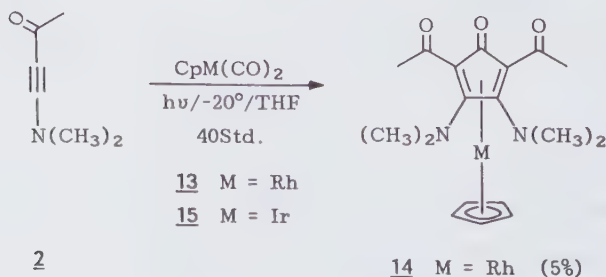
liert werden. Bei der Umsetzung des Amids 10 wurde lediglich das ungekreuzte 2,5-Dicarboxamidderivat 11 (3%) isoliert. Mit Dimethylaminopropinal (12) liess sich nur die Bildung von polymeren Produkten beobachten, so wie es bereits mit Propinal der Fall war [81].

2.2. Photolyse von Acylinaminen in Gegenwart anderer carbonylhaltiger Übergangsmetallkomplexe

2.2.1. Umsetzung von 1-Dimethylaminobutin-3-on (2) mit $\text{CpRh}(\text{CO})_2$ (13) und $\text{CpIr}(\text{CO})_2$ (15)

Photochemische Umsetzungen von Acetylenen mit $\text{CpRh}(\text{CO})_2$ (13) und $\text{CpIr}(\text{CO})_2$ (15) bei tiefen Temperaturen sind bisher nicht beschrieben worden. Wir haben diese Übergangsmetall-vermittelten [2+2]-Cycloadditionen aus Kostengründen je nur einmal bei -20° untersucht (Schema 17). Während die Reaktion von $\text{CpIr}(\text{CO})_2$ (15) mit 2 zu keinem isolierbaren Produkt

Schema 17



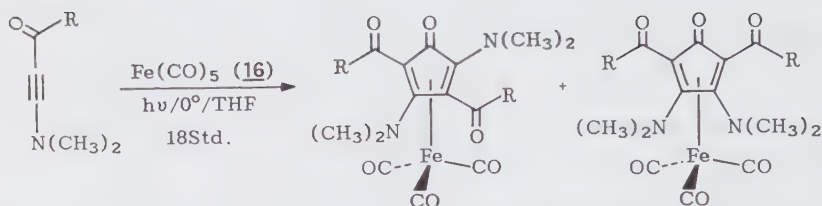
fürhte, gelang bei der Umsetzung von 2 in Gegenwart von $\text{CpRh}(\text{CO})_2$ (13) die Synthese des ungekreuzten push-pull-2,5-Diacetylcyclopentadienonrhodiumkomplexes 14 (5%), des Hoffmann-Produkts.

2.2.2. Umsetzungen mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (16)

Da wir an der Freisetzung der Cyclopentadienonliganden aus den Komplexen durch oxidative Entmetallierung interessiert waren, wollten wir nicht nur Komplexe der Cobaltnebangruppe (VIIIb) in den Händen haben. Sowohl thermisch als auch photochemisch induzierte Umsetzungen von Acetylenen mit Eisencarbonylen, wie z.B. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (16), welches mit $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ (1) isoelektronisch ist, wurden bereits früher untersucht und führten zur Bildung von Cyclopentadienonkomplexen sowie zu einer Palette weiterer Koordinationsverbindungen [95]. Bei der Bestrahlung der Acylinamine 2 und 7 haben wir als Hauptprodukte die gekreuzten push-pull-Cyclopentadienoneisenkomplexe 17 (35%) und 20 (31%) (Schema 18) erhalten, während von den beiden ungekreuzten Derivaten 18 (3%) und 21 (12%) weniger gebildet wurde. Erstaunlicherweise war hier eine Umkehrung der Regioisomerie bemerkbar, obwohl beim Eisen - wie beim Cobalt - die Cyclopentadienonbildung über den korrespondierenden Metallacyclus verlaufen soll [96]. In der Koordinationsphäre des Eisens scheinen jedoch im - Gegensatz zum Cobalt - nicht allein die elektronischen Faktoren die Regioselektivität zu bestimmen, sondern auch Voluminösitätskriterien eine gewisse Rolle zu spielen, so dass als Resultat weder Hoffmann- noch Yamazaki-Produkte (ungekreuzte Isomere), sondern bevorzugt die gekreuzten Derivate gebildet werden.

Interessanterweise wurden hier auch neue vollständige push-pull-Benzolderivate, nämlich die alternierend doppeltgekreuzten Verbindungen 19 (2%) und

Schema 18



2 R = CH₃

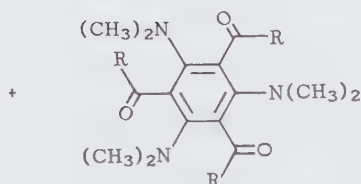
7 R = OCH₃

17 R = CH₃ (35%)

20 R = OCH₃ (31%)

18 R = CH₃ (3%)

21 R = OCH₃ (12%)



19 R = CH₃ (2%)

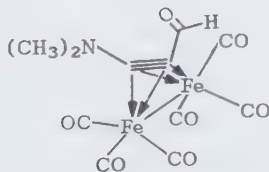
22 R = OCH₃ (14%)

22 (14%) aus den Zersetzungsprodukten rot gefärbter Fraktionen der säulenchromatographischen Trennungen als farblose Kristalle erhalten, während diese wider Erwarten bei den Cobalt-vermittelten Reaktionen weder isoliert noch beobachtet werden konnten. Auch die thermisch induzierten CpCo(CO)₂-katalysierten Versuche an den push-pull-Acetylenen 2 und 7, die analog den bekannten Cyclotrimerisierungen anderer Alkine [97] durchgeführt wurden, waren - wahrscheinlich infolge Bildung offenkettiger Oligomere [98] - nicht erfolgreich. Wir nehmen an, dass bei dieser erstmals beobachteten Fe(CO)₅-vermittelten Cyclotrimerisierung zunächst Eisencarbonyl-

derivate des Benzolringsystems [99] gebildet, diese jedoch in Lösung - aufgrund ihrer geringen Stabilität in Gegenwart von Luftsauerstoff - oxidativ entmetalliert wurden. Die Frage, ob diese Substanzen als normale hexa-push-pull-[6]Annulene (Arene) oder aber besser als [6]radialenähnliche Spezies beschrieben werden sollten, konnte durch kernresonanzspektroskopische Untersuchungen entschieden werden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum lagen die zwei Signale der Sechsringkohlenstoffatome nämlich bei 148,0 und 128.1 ppm für 19 bzw. bei 150,3 und 129.1 ppm für 22, so dass die Arenformulierung eher angebracht ist [100].

Die Bestrahlung von Dimethylaminopropinal (12) in Gegenwart von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (16) bei 0° führte nicht zu den angestrebten Cyclopentadienonkomplexen, sondern zum mässig stabilen, ersten push-pull-Acetylen-überbrückten Metallkomplex, nämlich der dinuclearen, transversal Acetylen-überbrückten Verbindung 23 (6%) (Abbildung 10), die durch Kernresonanz- und Infrarotspektroskopie sowie Massenspektrometrie charakterisiert wurde.

Abbildung 10

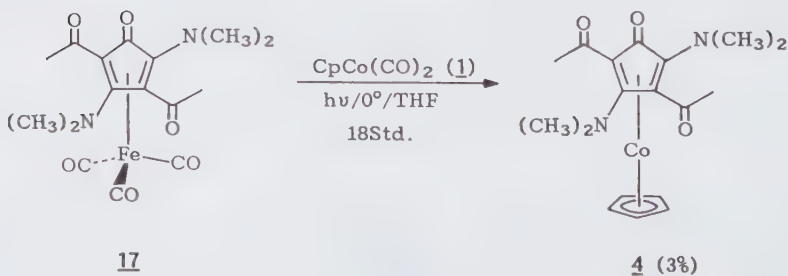


23

3. η^4 - π -Ligandtransfer-Reaktionen

Da die Synthese der gekreuzten push-pull-Cyclopentadienoncobaltkomplexe **4** und **9** nur in geringen Ausbeuten, bei der photochemischen Umsetzung des Dimethylaminopropionsäuredimethylamids (**10**) sogar überhaupt nicht gelang, versuchten wir, solche Komplexe durch Ummetallierung aus den entsprechenden Cyclopentadienontricarbylisenkomplexen mittels η^4 - π -Ligandtransfer-Reaktionen zu erhalten. Die an Cyclopentadienonübergangsmetallkomplexen zum ersten Mal erfolgreich durchgeführte Fe/Co-Ummetallierung gelang uns beim 2,4-Diacetylderivat **17** durch Bestrahlung mit einer Quecksilberhochdrucklampe in Tetrahydrofuran bei 0°, unter Ausbildung

Schema 19



von **4** (3%) (Schema 19). Dieses Experiment zeigt, dass die Möglichkeit von η^4 - π -Ligandtransfer-Reaktionen an Cyclopentadienontricarbylisenkomplexen prinzipiell besteht. Die Frage, ob das freie monomere Cyclopentadienon als Zwischenstufe vorliegt, oder ob dinucleare, gemischtvalente Übergangsmetallkomplexe vorübergehend auftreten, wurde nicht untersucht. Eine Umkehrung der Reaktion, d.h. die Tricarbylisenkomplexe aus den

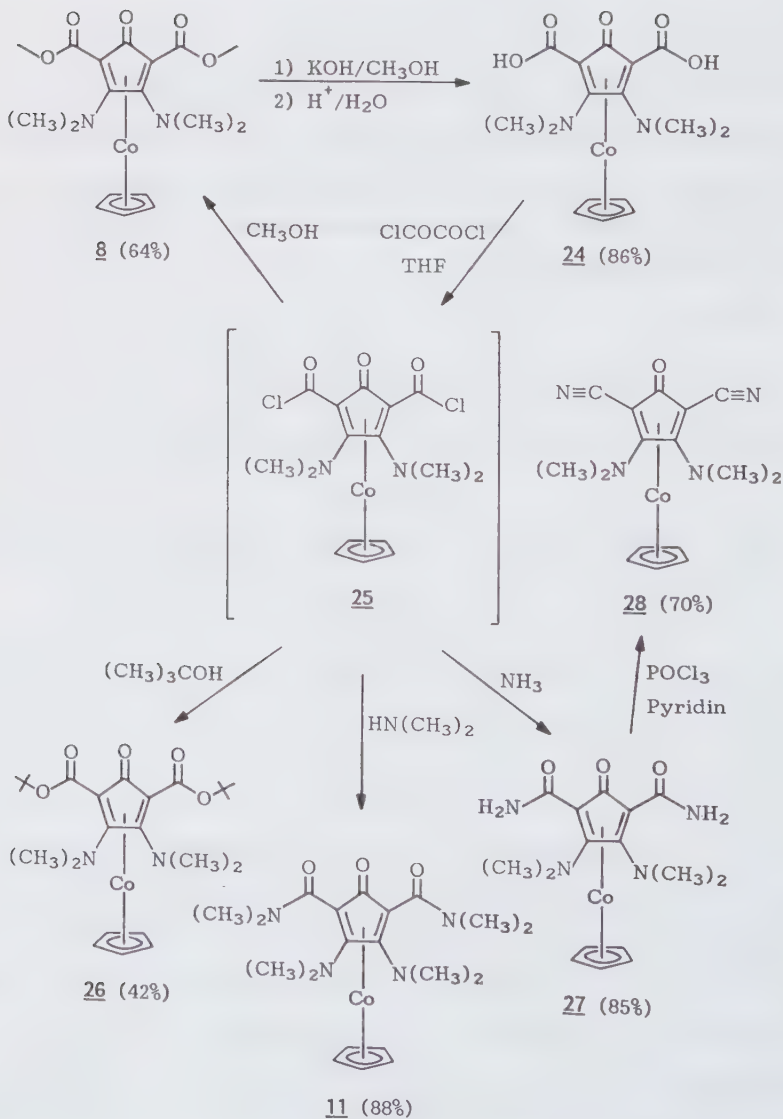
entsprechenden Cyclopentadienylcobaltkomplexen zu erhalten, wurde an verwandten Systemen bisher vergeblich versucht [81]. Da ausser dem Cobaltkomplex 4 weder Ausgangsmaterial noch andere Produkte isoliert wurden, stellt sich die Frage, ob das System photochemisch entmetalliert wurde, wobei wegen Polymerisierung nur ein geringer Teil durch das CpCo-Fragment abgefangen werden konnte, oder ob durch Decarbonylierung gebildete hochreaktive Vierzehn- oder Sechzehnelektronenspezies zu unkontrollierter Polymerisierung Anlass gaben.

4. Reaktionen an push-pull-Cyclopentadienonübergangsmetallkomplexen

4.1. Umfunktionalisierungen zu neuen push-pull-Cyclopentadienoncobaltkomplexen

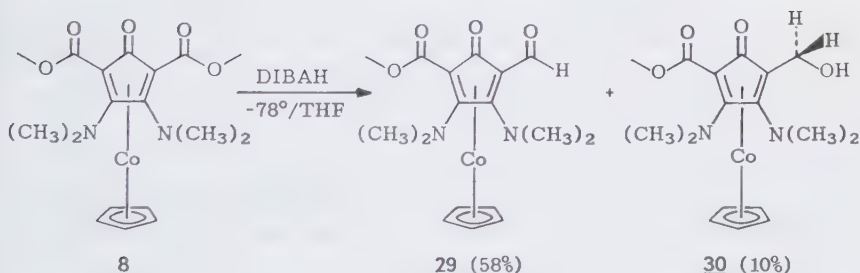
Durch Verseifung liess sich der ungekreuzte Diester 8 in die entsprechende Dicarbonsäure 24 (86%) umwandeln (Schema 20). Das daraus mit Oxalylchlorid in Lösung generierte Disäurechlorid 25 wurde sowohl in den Dimethyl- 8 (64%) und in den Di-*t*-Butylester 26 (42%) als auch durch Einleiten von Dimethylamin bzw. Ammoniak in die Diamide 11 (88%) und 27 (85%) überführt. Die Gesamtausbeute von 11 über vier Stufen, ausgehend von Dimethylaminopropinsäuremethylester (I), betrug 16%, während die direkte Cobalt-vermittelte Cycloaddition des entsprechenden Ethinylamids 10 nur 3% an 11 ergab. Dehydratisierung von 27 mit Phosphoroxychlorid führte zum Dinitril 28 (70%). Das korrespondierende Diformylderivat, welches bereits durch [2+2+2]-Cycloaddition aus Dimethylaminopropinal 12 nicht zugänglich

Schema 20



war, konnte weder aus 28 mit Diisobutylaluminumhydrid noch aus dem Disäurechlorid 25 durch Rosenmundreduktion oder aus dem Diamid 11 mit Lithiumaluminiumtriethoxyhydrid hergestellt werden. Bei der Umsetzung von 8 mit Diisobutylaluminumhydrid wurde lediglich eine der beiden Esterfunktionen zum 2-Formyl-5-methoxycarbonylderivat 29 (58%) reduziert und zusätzlich das 2-Hydroxymethyl-5-methoxycarbonylderivat 30 (10%) gebildet (Schema 21).

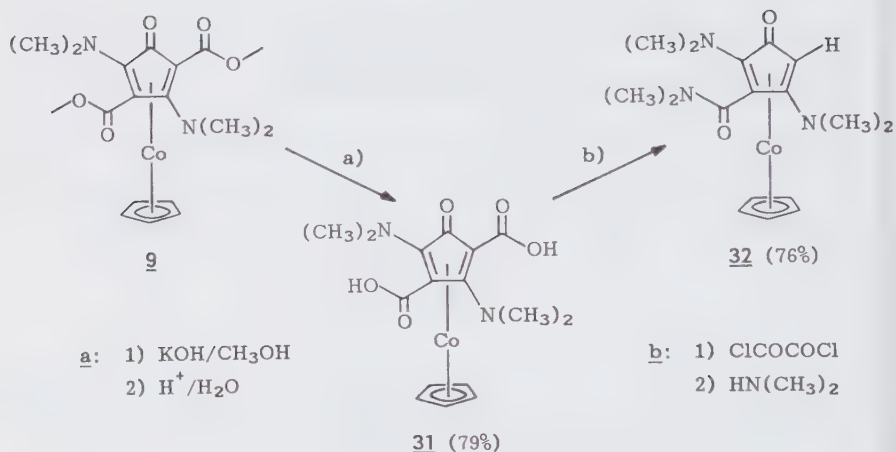
Schema 21



Die Umwandlung des gekreuzten Diesters 9 in die Dicarbonsäure 31 (79%) gelang ebenfalls durch Verseifung (Schema 22), während sowohl die basische als auch die saure Hydrolyse des gekreuzten Disäuretricarbonyleisenkomplexes 20 nur Zersetzung zur Folge hatte (dies im Gegensatz zu den bekannten Umwandlungen [38] an Alkoxy-carbonylcyclobutadientricarbonyleisenderivaten). Die Umsetzung von 31 mit Oxalylchlorid und dann mit Dimethylamin ergab nicht das erwartete Diamid sondern verlief unter Decarboxylierung zum Monoamid 32 (76%).

Aus 3 wurden das Diphenylhydrazon 33 (74%) und das Aldolprodukt 34 (75%) (Schema 23). Trotz eines Überschusses an Benzaldehyd reagierte nur

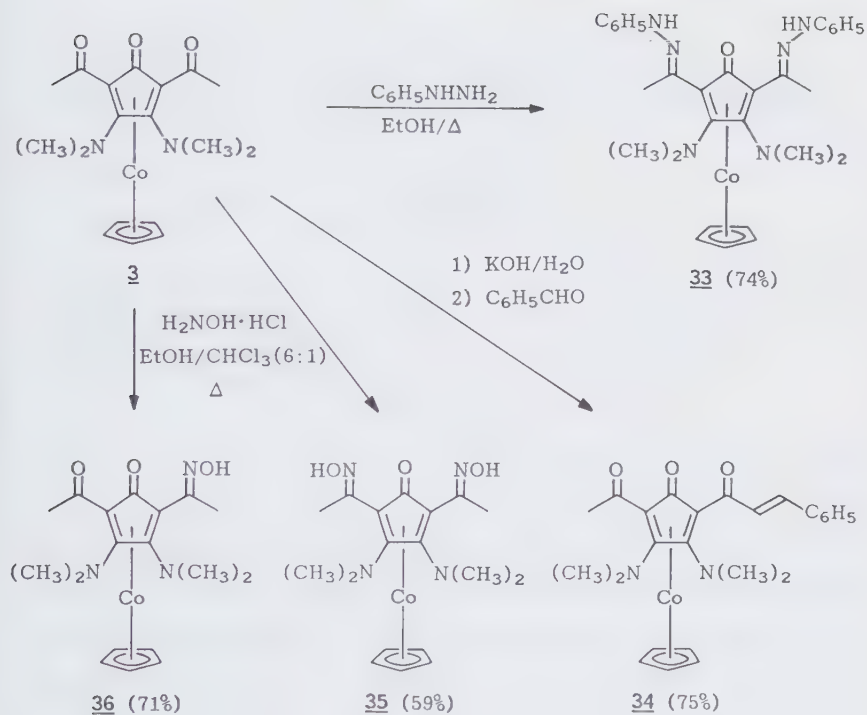
Schema 22



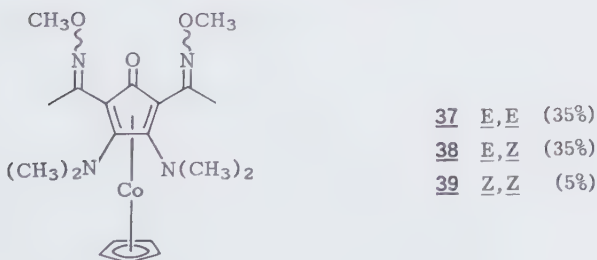
eine Acetylgruppe. Umsatz von **3** mit stöchiometrischen Mengen Hydroxylaminhydrochlorid ergab selektiv nur das schwer lösliche Dioxim **35** (59%) oder das Monooxim **36** (71%). Der Einsatz von O-Methylhydroxylaminhydrochlorid lieferte alle drei möglichen isomeren Dioximether **37** - **39** in einer Gesamtausbeute von 75%, denen aufgrund ihrer kernresonanzspektroskopisch festgestellten Symmetrieaspekten die Konfigurationen E,E (**37**, 35%), E,Z (**38**, 35%) und Z,Z (**39**, 5%) zugeschrieben wurden (Abbildung 11).

Diese Reaktionen an den Cyclopentadienonsubstituenten von **3**, **8** und **9** zeigen, dass es durch Umfunktionalisierungen möglich ist, Komplexe zu erhalten, welche auf dem Cyclisierungsweg nur schwer oder gar nicht zugänglich sind, da die dazu benötigten Alkine nicht zur Verfügung stehen.

Schema 23



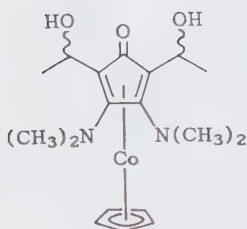
Abbildungung 11



4.2. Weitere Reaktionen

Die an Acylbutadientricarbonyleisenkomplexen mit NaBH_4 diastereoselektiv verlaufende Reduktion zu Alkoholen [101] führte im Fall von 3 zu einem

Abbildung 12

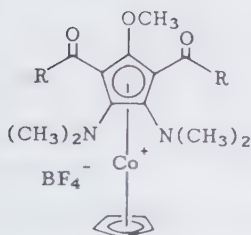


<u>40</u>	R, S(oder S, R)	(27%)
<u>41</u>	R, R(S, S)	(28%)
<u>42</u>	S, R(oder R, S)	(27%)

1:1:1 Gemisch der Diastereomeren 40 - 42 (je 27%) (Abbildung 12). Aufgrund der Anzahl Signale in den ^1H -NMR-Spektren wurden 40 und 42 als meso-Formen, 41 als racemo-Form identifiziert. Die Konfigurationen an den Kohlenstoffatomen $\text{C}(1')$ sind ohne röntgenstrukturanalytische Untersuchungen nicht zuzuordnen.

Die Umsetzung von 3 mit Lawesson- und Davy-Reagenz oder mit Phosphor-pentasulfid unter verschiedenen Bedingungen führte nicht zu Cyclopentadienthionkomplexen. Es gelang auch nicht, die Ketofunktionen mit Wittig-Reagenzien [102] zu olefinieren. Daher wurde versucht, auf einem Umweg über die Cyclopentadienylumsalze den Schwefel einzuführen. Die push-pull-methoxysubstituierten Cobaltciceniumsalze 43 - 46 liessen sich aus den korrespondierenden Cyclopentadienonkomplexen 3 (78%), 4 (74%), 8 (69%) und 11 (71%) durch Umsetzung mit Trimethyloxoniumfluorborat erhalten (Abbildung 13). Anschliessende Umsetzung von 43 mit Dimethylamin - wie von

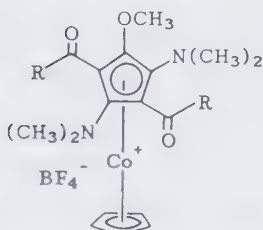
Abbildung 13



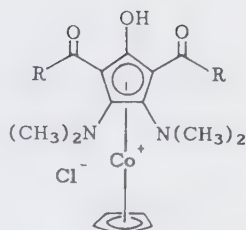
43 (78%) R = CH₃

45 (69%) R = OCH₃

46 (71%) R = N(CH₃)₂



44 (74%) R = CH₃



47 (83%) R = CH₃

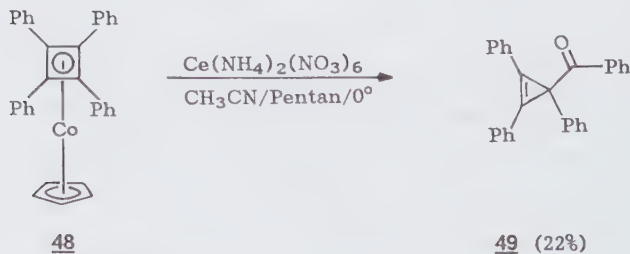
Gompper und Glöckner [103] an freien Cyclopentadienyliumtetrafluorboratsalzen durchgeführt - lieferte nicht das Amin durch Substitution der Methoxygruppe. Der Cyclopentadienonkomplex wurde lediglich zurückisoliert. Offenbar unterscheiden sich die Reaktivitäten des komplexierten Cyclopentadienyliumringes zu stark von denen der unkomplexierten Systeme.

Versetzen von 3 mit Salzsäure ergab das Cobalticeniumchlorid 47 (83%) (Abbildung 13), das bereits beim Chromatographieren an Aluminiumoxid mit Ethylacetat wieder in 3 überführt wurde. Hier bestätigt sich erneut, wie schon bei den in stark basischen Medien durchgeführten Verseifungen der Diester 8 und 9, dass die push-pull-Cyclopentadienoncobaltkomplexe im Gegensatz zu ihren Tricarbonyleisenanaloga stabil und ausserdem gut wasserlöslich sind.

4.3. Entmetallierungsversuche

Da wir an der Freisetzung beider push-pull-Cyclobutadienliganden aus den Komplexen 5 und 6 interessiert waren, haben wir die bisher an Cyclobutadiencobaltkomplexen unbekannte Entmetallierung mit Cerammoniumnitrat an einer Modellverbindung, nämlich dem (η^4 -Tetraphenylcyclobutadien)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (48) untersucht. Dabei konnte - analog zu früheren Versuchen, die an (η^4 -Tri-t-butylcyclobutadien)tricarbonyl Eisen [39] durchgeführt wurden - der Ligand nicht ohne Oxidation freigesetzt werden. Als einziges Produkt isolierten wir 1,2,3-Triphenylcyclopropenylphenylketon

Schema 24

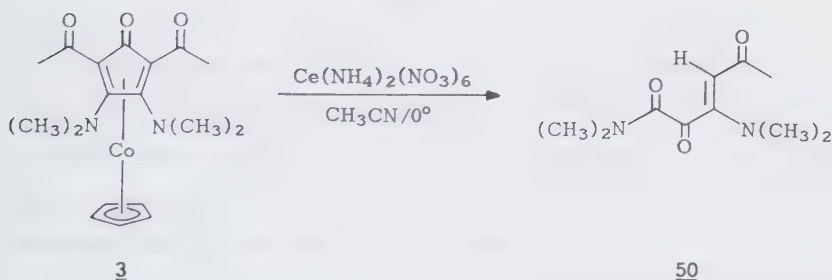


(49, 22%) (Schema 24). Da durch Ligandverdrängungsreaktionen nur Edukt zurückgewonnen werden konnte, sahen wir von Versuchen ab, die ohnehin als hydrolyse- und sauerstoffempfindlich geltenden push-pull-Cyclobutadiene aus den Cobaltkomplexen 5 und 6 freizusetzen.

Cyclopentadienone dagegen sind weder hydrolyse- noch sauerstoffempfindlich. Somit sollten die push-pull-Cyclopentadienone entweder als stabile Monomere oder bei thermisch labilen Derivaten als Diels-Alder-Addukte isolierbar sein. Bei der Oxidation des ungekreuzten 2,5-Diacetylcobalt-

komplexes 3 mit Cerammoniumnitrat im Zweiphasenlösungsmittelsystem (Acetonitril/Pentan) wurden jedoch aus der Pentanphase keine Produkte isoliert, obwohl kein Edukt mehr in der Acetonitrilphase nachweisbar war. Durch Ausschütteln des eingeeengten Reaktionsgemisches mit Methylenchlorid/Wasser wurde lediglich in geringen Mengen ein farbloses kristallines Produkt nach säulenchromatographischer Reinigung an Silicagel mit Ether eluiert. Aufgrund der spektroskopischen Daten schlagen wir für 50 die in Schema 25

Schema 25



abgebildete Struktur vor. Diese steht in Einklang mit dem Massenspektrum, das einen M^+ -Pik von 212 und eine Fragmentierung produziert, in der als Substruktur das ursprünglich eingesetzten Alkin 2 latent vorhanden ist. Durch ein hochaufgelöstes Massenspektrum wurde die Summenformel von M^+ mit $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$ berechnet. Das Signal (5,34 ppm) für das olefinische Wasserstoffatom im ^1H -NMR liegt in dem für ähnliche Strukturen gemessenen Bereich [104]. Versuche, die möglicherweise als reaktive Intermediate auftretenden Cyclopentadienone mit Dienophilen abzufangen, führten zu keinem interpretierbaren Ergebnis.

Umsetzungen von 3 mit Kupfer(II)- oder Eisen(III)-chlorid wie auch Behandeln des gekreuzten 2,4-Diacetyleisenkomplexes 17 mit Brom oder Trimethylamin-N-oxid führten nicht zum Erfolg, sondern ergaben in allen Fällen einen uncharakterisierbaren schwarzroten Lack.

Bei Versuchen, sowohl den ungekreuzten Cobaltkomplex 3 als auch den entsprechenden gekreuzten Eisenkomplex 17 unter Kohlenmonoxiddruck (150 atm) bei 100° durch Ligandverdrängung freizusetzen, konnte in beiden Fällen nur Edukt und etwas Zersetzungsprodukt isoliert werden, was auch bei längerem Stehenlassen der Eisenkomplexe an der Luft beobachtet wurde.

Nach Bestrahlen des Komplexes 17 bei 0° in THF während 18 Std. konnte kein Edukt mehr nachgewiesen werden. Der angefallene rotbraune Lack war nicht charakterisierbar und konnte nicht aufgetrennt werden.

Entmetallisierungsversuche durch anodische Oxidation an 3 und 17 führten ausser zu Spuren von Verbindungen, die in üblichen organischen Lösungsmitteln nicht löslich waren, nur zur Isolierung der Ausgangsmaterialien. Dies überrascht, da die gemessenen cyclischen Voltamogramme ähnliche Oxidationspotentiale zeigten, wie sie schon früher an einem andern Fall, der auf diese Weise erfolgreich entmetalliert werden konnte, gemessen wurden ([82] Teil A., Abschnitt 4.).

5. ¹³C-NMR-Betrachtungen

Zum besseren Verständnis werden in diesem Abschnitt die numerischen Lokanten nicht nach IUPAC, sondern so gewählt, dass die Kohlenstoffatome des Cyclopentadienonrings mit Elektronenakzeptorsubstituenten in α -Stellung

immer den Lokanten 2 erhalten. In Abbildung 14 sind die in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen dargestellt.

Im Vergleich zu dem von uns früher gemessenen ^{13}C -NMR-Spektrum [71] von $(\eta^4\text{-Cyclopentadienon})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{cobalt}$ (51) fallen einige Unterschiede auf. Durch den Einbau von push-pull-Substituenten werden die Signale von C(1) (C=O) für die Cobalt-komplexierten push-pull-Derivate 3, 4, 8, 9 und 11 zu höherem Feld verschoben. Dabei bemerkt man, dass diese Verschiebungen bei den gekreuzten Isomeren 4 (-12,9 ppm)⁹⁾ und 9 (-16,0 ppm) grösser sind als bei den ungekreuzten 3 (-8,5 ppm) und 8 (-11,8 ppm). Die Verschiebungen für C(1) in den Eisenkomplexen 17, 18, 20 und 21 liegen zwischen 158,3 und 167,3 ppm, wobei auch hier die gekreuzten 17 und 20 gegenüber den ungekreuzten Derivaten 18 und 21 hochfeldverschoben sind. In der Stammverbindung 51 werden die Signale von C(2) und C(5) bei höherem Feld beobachtet als jene von C(3) und C(4), wie dies für α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen zu erwarten ist. Dies trifft auch für alle ungekreuzten push-pull-Derivate zu, doch durch den Einbau von Elektronenakzeptoren in α - und von -donatoren in β -Stellung treten erwartungsgemäss Verschiebungen auf. Vor allem die Signale von C(3) und C(4) sind stark entschirmt und liegen in diesen Systemen zwischen 106,6 und 117,1 ppm, während C(2) und C(5) nur wenig verschoben sind. Bei den gekreuzten Derivaten fällt auf, dass die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome C(2) bis C(5) durch die Substituenten entscheidend beeinflusst werden, so dass in den gekreuzten push-

9) Gemäss der Skala der chemischen Verschiebung erhält eine Hochfeld- ein negatives, eine Tieffeldverschiebung ein positives Vorzeichen.

Abbildung 14

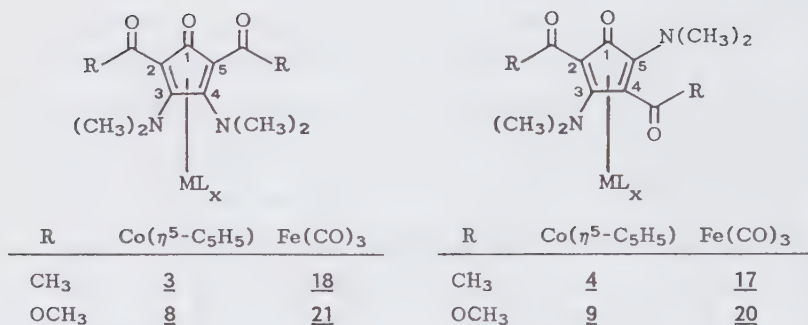


Tabelle 1: ¹³C-NMR-Daten ausgewählter Cyclopentadienonliganden von push-pull- Übergangsmetallkomplexen (* = gekreuzte Derivate)

Verbindung	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)
<u>51</u> (s. S. 47)	161,7	64,1	74,9	74,9	64,1 [71]
<u>3</u>	153,2	66,8	108,6	108,6	66,8
<u>4</u> *	148,8	66,3	111,4	74,2	104,6
<u>8</u>	149,9	62,5	106,6	106,6	62,5
<u>9</u> *	145,7	61,3	110,0	65,1	104,2
<u>18</u>	166,3	71,7	117,1	117,1	71,7
<u>17</u> *	162,0	74,6	126,3	78,0	103,0
<u>21</u>	167,3	52,0	115,9	115,9	52,0
<u>20</u> *	158,3	68,2	126,2	69,2	103,5

pull-Komplexen die Signale der Kohlenstoffatome C(4) (β -C-Cyclopentadienon) bei höherem Feld erscheinen als C(5) (α -C-Cyclopentadienon), wie wir durch Messung von $^3J(C,H)$ -Kopplungen nachweisen konnten. In Tabelle 1 musste die Zuordnung von C(2) und C(4) bzw. C(3) und C(5) der gekreuzten Derivate 4, 9, 17 und 20 aufgrund von Shift-Argumenten erfolgen, da die Messung von INADEQUATE- ^{13}C -NMR-Spektren infolge vergleichbarer Kopplungskonstanten keine Differenzierung erlaubte. Dass die Signale der push-pull-Cyclopentadienoneisenverbindungen gegenüber den korrespondierenden Cobalt-komplexierten Derivaten zu tieferem Feld verschoben sind, schreiben wir einer schwächeren Assoziation an das Eisen zu, die auch in der beobachteten geringeren Stabilität dieser Komplexe zum Ausdruck kommt.

6. HMO- und MNDO-Rechnungen zur Stabilität von vollständigen push-pull-[4]Annulenen und -[5]Annulenonen

Wie bereits erwähnt (Teil A., Abschnitt 2.1.2.1.), werden antiaromatische [4]Annulene durch push-pull-Substituenten thermisch stabilisiert. Da wir für push-pull-Cyclopentadienone ebenfalls einen stabilisierenden Effekt erwarteten, wurden für die drei möglichen Isomeren sowohl HMO- als auch MNDO-Rechnungen durchgeführt und die Ergebnisse mit denen der push-pull-Cyclobutadiene verglichen [105]. Um die REPE-Werte der Cyclobutadiene [41] mit den Cyclopentadienonwerten korrelieren zu können, wurden für die zunächst notwendigen HMO-Rechnungen die von Hess und Schaad

[2b,106] verwendete Parametrisierung übernommen¹⁰⁾. Abbildung 15 zeigt das MO-Energiediagramm der push-pull-Cyclobutadiene B und C und der -Cyclopentadienone E - G, im Vergleich zu ihren Stammverbindungen, sowie die entsprechenden REPE-Werte.

Bei den Cyclobutadienen B und C werden sowohl die HOMO/LUMO-Abstände als auch die REPE-Werte im Vergleich zu denen der Stammverbindung A¹¹⁾ grösser und weisen das gekreuzte Derivat B als das stabilere Isomere aus. Für das ungekreuzte C liegt das HOMO aufgrund der gewählten Parametrisierung im antibindenden Bereich. Auch wenn dieser so berechnete Wert ($E_{\text{HOMO}} = -0,05 \beta$) unrealistisch ist, so verdeutlicht er doch, wie labil diese Verbindung wäre, die daraufhin nur als Dikation isolierbar sein sollte. Dieses Ergebnis stimmt auch mit den Stabilitätswerten aus MNDO-Rechnungen¹²⁾ überein.

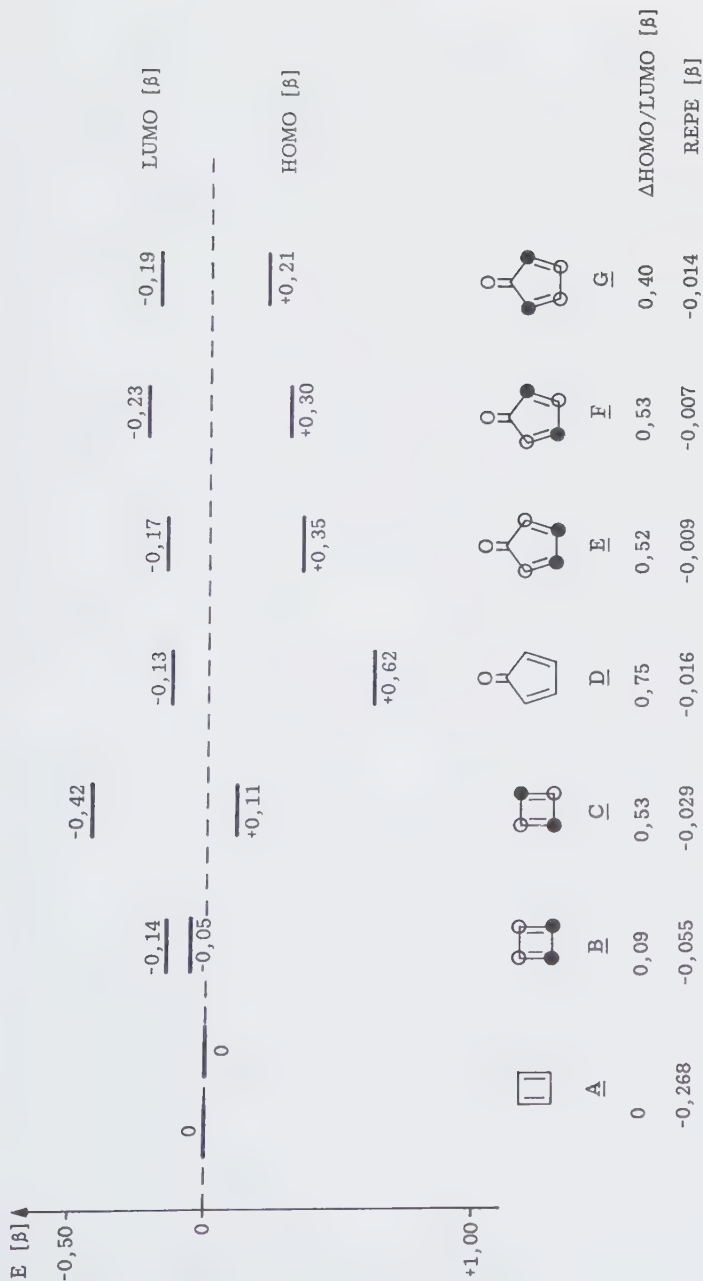
Bei den Cyclopentadienonen ist die Situation ähnlich; der Stabilisierungseffekt ist vorhanden und weist, obwohl im Vergleich zu den Cyclobutadienen erheblich geringer, das gekreuzte push-pull-Derivat F als das stabilste Iso-

10) In die Gleichungen $\alpha_X = \alpha_C + h_X \beta$ und $\beta_{C-X} = k_{C-X} \beta$ wurde wie folgt parameterisiert: $h_{C=O} = 0,22 \beta$; $k_{C=O} = 0,99 \beta$; $h_{C-N} = 1,50 \beta$; $k_{C-N} = 0,90 \beta$.

11) Die Entartung der beiden Molekülorbitale ψ_2 und ψ_3 resultiert aus der Parametrisierung bei der HMO-Rechnung.

12) Ein Mass für die Stabilität kompositionsisomerer Verbindungen ist die freie Bildungsenthalpie (ΔH_f): B: $\Delta H_f = +11,2 \text{ kcal}$; C: $\Delta H_f = -6,1 \text{ kcal}$.

Abbildung 15: MO-Energiediagramm: HOMO und LUMO von $\underline{A}$ - $\underline{G}$ mit den zugehörigen REPE-Werten



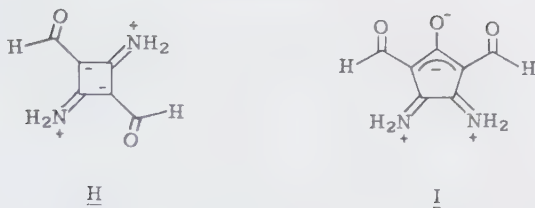
mere aus. Das Hoffmann-Produkt E zeigt eine etwas geringere, jedoch vergleichbare Stabilität wie F, während das Yamazaki-Produkt G gegenüber der Stammverbindung D nur unwesentlich stabilisiert ist. Dieses Ergebnis steht in Einklang mit den berechneten freien Bildungsenthalpien¹³⁾ und mit experimentellen Ergebnissen, nach denen das Yamazaki-Produkt nicht beobachtet, die beiden anderen Isomeren dagegen in Abhängigkeit des eingesetzten Übergangsmetalls als Hauptprodukte gebildet wurden.

Da die REPE-Werte einen direkten Vergleich der Systeme miteinander erlauben, sollte man erwarten, dass die beiden push-pull-Cyclopentadienone E und F isolierbar sein sollten. Diese Annahme steht auch in Einklang mit der VB-Methode, nach der im Vergleich zur Stammverbindung D eine Reihe weiterer mesomerer Grenzstrukturen möglich sind, wie dies auch für das push-pull-Cyclobutadien C der Fall ist [107]. Trotz verschiedenartiger Experimente (Abschnitt 4.) konnten wir jedoch weder monomere noch dimere push-pull-Cyclopentadienone isolieren.

Beim stabilen gekreuzten push-pull-Cyclobutadien wurden in der Röntgenstrukturanalyse ([45] Teil A., Abschnitt 2.1.2.1.) pyridinähnliche C-N-Bindungslängen gemessen, während die Abstände zwischen den Ring- und den Acetylkohlenstoffatomen entsprechenden Bindungen α, β -ungesättigter Carbonylverbindungen entsprachen. Wird die daraus resultierende Grenzstruktur H (Abbildung 16) auf das push-pull-Cyclopentadienon E übertragen, gelangt man in analoger Weise zur kanonischen Struktur I, in der Repulsionskräfte (negative Ladung am Cyclopentadienonsauerstoffatom) einen destabilisierenden Einfluss ausüben sollten. Dies korreliert mit dem

¹³⁾ E: $\Delta H_f = -62,1$ kcal; F: $\Delta H_f = -61,3$ kcal; G: $\Delta H_f = -59,2$ kcal.

Abbildung 16



experimentellen Befund, dass die angestrebten push-pull-Cyclopentadienone durch oxidative Entmetallierungsreaktionen nicht erhalten wurden.

C. EXPERIMENTELLER TEIL

1. Allgemeines

Die im folgenden beschriebenen Methoden, Konventionen, Reinheitskriterien und Abkürzungen finden bei der Beschreibung der Experimente und der Wiedergabe analytischer und spektroskopischer Daten Anwendung.

1.1. Chromatographische Methoden

1.1.1. Analytische Dünnschichtchromatographie

Zur Verfolgung sämtlicher Reaktionen wurden DC-Kieselgel-Fertigfolien Polygram SIL N-HR/UV₂₅₄ (0,2 mm Kieselgel) und/oder DC-Aluminiumoxid-Fertigfolien Polygram ALOX N/UV₂₅₄ der Firma Macherey-Nagel verwendet. Zur Erkennung der Zonen diente UV-Licht der Wellenlängen 254 und 366 nm. Farblose, nicht absorbierende Substanzen wurden durch Reaktion im Jodtopf und/oder durch Besprühen mit einer 0,05%-igen wässrigen Kaliumpermanganatlösung sichtbar gemacht.

1.1.2. Säulenchromatographie

Als Trägermaterial wurden verwendet: a) Kieselgel der Firma Merck (Korngrösse: 0,063-0,2 mm), das als Aufschlämme im Laufmittel in die Säule eingebracht wurde, oder b) Aluminiumoxid der Firmen Woelm (Alumina Woelm N, Akt. 1) oder Alfa (activated, neutral CAMAG, 95+%), deaktiviert mit 4,5% Wasser, das in die mit dem Laufmittel gefüllte Säule gegeben wurde.

1.1.3. Präparative Niederdruck-Flüssigchromatographie

Geräte: "Lobar"-Fertigsäule der Firma Merck gekoppelt mit einer Ismatec-Pumpe und Waters Associates Differential-Refraktometer R 401

Trägermaterial: Kieselgel LiChroprep Si 60, Korngrösse 40-63 μm

Säule: Lobar-Säule A, 240 x 11 mm

Lobar-Säule B, 310 x 25 mm

Lobar-Säule C, 440 x 37 mm

Beschreibung: LOBAR-X (Laufmittel, Fluss in ml/Min.)

1.2. Schmelzpunkte

Die Schmelzpunkte wurden auf einem Mettler-Schmelzpunkttisch FP-5/FP-2 mit Mikroskop bestimmt, sind nicht korrigiert und auf ganze $^{\circ}\text{C}$ gerundet.

1.3. Spektroskopische Daten

1.3.1. Infrarotspektren

Geräte: Perkin-Elmer 257 und Perkin-Elmer 21

Beschreibung: IR (Medium): Wellenzahl in cm^{-1} und Intensität

Abkürzungen: s = stark, m = mittel, w = schwach

1.3.2. ^1H -Kernresonanzspektren

Geräte: Varian FT-80A (80 MHz), Varian EM-390 (90 MHz),
Varian XL-200 (200 MHz) oder Bruker AM 400 (400 MHz)

Beschreibung: ^1H -NMR (Frequenz, Lösungsmittel): δ -Werte in ppm (Tetramethylsilan = 0)/Multiplizität (Kopplungskonstante(n) in Hz, aus dem Integral abgeleitete Protonenzahl H, Interpretation)

Abkürzungen: s = Singlett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, sept. = Septett, m = Multiplett (angegeben als δ -Bereich)

1.3.3. ^{13}C -Kernresonanzspektren

Geräte: Varian FT-80A (20,1 MHz), Varian XL-100 (25,2 MHz),
XL-200 (50,3 MHz) oder Bruker AM 400 (100,6 MHz)

Beschreibung: ^{13}C -NMR (Frequenz, Lösungsmittel): δ -Werte in ppm (Tetramethylsilan = 0)/Multiplizität, falls aus "off-resonance" Spektren bekannt, Interpretation dort wo möglich

1.3.4. Massenspektren

Geräte: CEC 21-110 oder Varian MAT 711

Beschreibung: MS (eV): Masse des Ions m/e (Intensität des Ions in % des Basispiks, Interpretation). Der dem Radikalion des Moleküls entsprechende Pik wird mit M^+ gekennzeichnet. Es werden nur die intensivsten Pike sowie jene mit plausibler Interpretation aufgeführt. Die Interpretationen sind rein hypothetischer Natur und stützen sich nicht auf hochaufgelöste Spektren.

1.3.5. Hochaufgelöste Massenspektren

Geräte: Varian MAT 711 in Verbindung mit dem Data-System SS-100;
MS (Varian MAT) gemessen bei 70 eV

Beschreibung: HRMS (Summenformel des hochaufgelösten Piks)

1.4. Sonstige Angaben

Lösungsmittel und Reagenzien stammen von den Firmen Fluka AG, Merck AG und Strem Chemicals INC.. Die Lösungsmittel und Laufmittel wurden alle destilliert oder wenn nötig nach konventionellen Verfahren absolutiert.

1.5. Abkürzungen

abs.	=	absolut
AcOEt	=	Ethylacetat
Cp	=	η^5 -Cyclopentadienyl
Et ₂ O	=	Diethylether
EtOH	=	Ethanol
MeOH	=	Methanol
RF	=	Rückfluss
RT	=	Raumtemperatur
RV	=	Rotationverdampfer
Schmp.	=	Schmelzpunkt
THF	=	Tetrahydrofuran
VT	=	Vakuumtransfer
Zers.	=	Zersetzung

1.6. Serviceleistungen

Elementaranalysen und IR-Spektren stammen aus dem Mikrolabor (Leitung H. Frohofer), die ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren aus der Kernresonanzabteilung (Leitung: Prof. W. von Philipsborn), die Massenspektren aus dem Laboratorium für Massenspektrometrie (Leitung: Prof. M. Hesse) und die Röntgenstrukturanalysen aus dem Laboratorium für Röntgenstrukturanalytik (Leitung: Dr. R. Prewé) der Organisch-chemischen Institute der Universität Zürich-Irchel.

2. Synthese der Ausgangssubstanzen

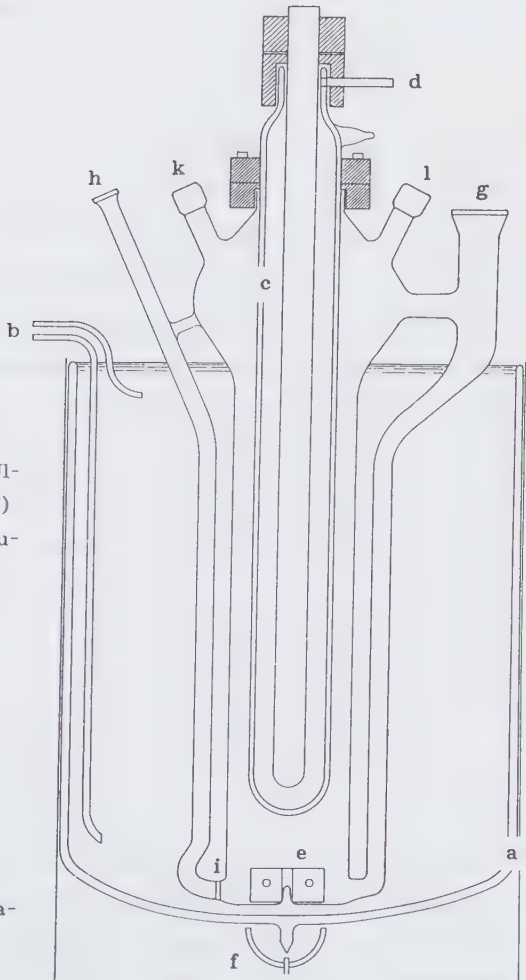
Die bei der Übergangsmetall-vermittelten Cycloaddition eingesetzten push-pull-Acetylene 2, 7, 10 und 12 wurden nach der in [108] beschriebenen allgemeinen Vorschrift synthetisiert. Aus labortechnischen Gründen wurde jedoch darauf verzichtet, das bei der Dehydrobromierung der Vinylbromide zu den Alkinen entstehende Kaliumbromid durch Zentrifugation aus der THF-Produktlösung abzutrennen; stattdessen wurde über eine Glasfritte (G3) abgenutscht. Die sonst dabei auftretenden Verstopfungen der Glasporren konnten verhindert werden, indem vor der Filtration das THF abgedampft und der schwarzbraune Rückstand in Et₂O aufgeschlämmt wurde. Bei der anschliessenden Kugelrohrdestillation bei 3×10^{-5} atm musste das System erst eine Stunde bei Raumtemperatur evakuiert werden, um zu verhindern, dass das Destillat noch mit unreaktiertem Kalium-*t*-butylat kontaminiert war. Um festzustellen, ob die Polymerisation der push-pull-Acetylene unter den von uns gewählten Photolysebedingungen in gleicher Weise erfolgt wie bei Raumtemperatur, wurde 1-Dimethylaminobutin-3-on (2) während 3 Tagen bei -10° bestrahlt. Es zeigte sich, dass die entstandene Produktpalette jener der bei RT, parallel dazu durchgeführten Polymerisation entsprach. Insbesondere konnte mit EtOH in beiden Fällen eine rote Fraktion aufgefangen werden, die auch bei den Übergangsmetall-vermittelten Cycloadditionen auftrat, jedoch weder kernresonanz- noch massenspektroskopisch charakterisiert werden konnte.

CpCo(CO)₂ (1) wurde nach dem in [70], CpIr(CO)₂ (15) nach dem in [109] und (η^4 -Tetraphenylcyclobutadien)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (48) nach dem in [110] beschriebenen Verfahren erhalten.

3. Photolysen mit carbonylhaltigen Übergangsmetallkomplexen

Abbildung 17: Tieftemperaturphotoreaktor (Massstab 1 : 4)

- a: Dewargefäß
- b: Anschlüsse für externes
Kühlaggregat (Lauda: Ultra-Kryomat, Typ K120W)
- c: Lampenkühlung mit Vakuummantel
- d: Kühlwasseranschluss
- e: Zirkulationsrührer
- f: Magnetrührer
- g: Einfüllöffnung mit Abschlusskappe
- h: Gaseinlass
- i: Glasfritte
- k: Anschluss für Temperaturfühler
- l: Anschluss für Druckentlastung



3.1. Photolyse von 1-Dimethylaminobutin-3-on (2) mit $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ (1)

Nach der in [67a] beschriebenen allgemeinen Vorschrift wurden 4,80 g (43,2 mmol) 1-Dimethylaminobutin-3-on (2) [108] mit 1,87 g (10,4 mmol) $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ (1) [70] in 800 ml entgastem abs. THF bei -40° mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe [Modell TQ 150 (Hanau)] unter positivem Argondruck in einem Tieftemperaturphotoreaktor (Abbildung 17) während 4 Std. bestrahlt. Das Lösungsmittel wurde am RV abgedampft und der Rückstand an Al_2O_3 chromatographiert. Unumgesetztes $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ (1) wurde mit Pentan, die Produkte erst mit Et_2O , dann mit AcOEt eluiert.

Fraktion 1, mit Et_2O eluiert, enthielt 40 mg (0,1 mmol, 1%) [η^4 -1,3-Diacetyl-2,4-bis(dimethylamino)cyclobutadien](η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (5) als rote kristalline Masse, nach Umkristallisation aus Pentan rote Nadeln, Schmp. $122 - 124^\circ$. - IR (CHCl_3): 3000w, 2940w, 2875w, 2810w, 1653s, 1648s, 1573m, 1380s, 1350m. - $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): 5,00 (s, 5H, Cp); 2,88 (s, 12H, $4\text{H}_3\text{C-N}$); 2,23 (s, 6H, $2\text{H}_3\text{C-CO}$). - $^{13}\text{C-NMR}$ (50,3 MHz, CDCl_3): 200,8 (s, 2C=O); 106,4 (s, C(2), C(4)); 79,1 (d, Cp); 58,1 (s, C(1), C(3)); 44,8 (q, $4\text{CH}_3\text{-N}$); 29,2 (q, $2\text{CH}_3\text{-CO}$). - MS (70 eV): 346 (100, M^+), 303 (19, $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CO}$), 274 (14), 124 (83, CpCo), 59 (43, Co), 42 (41, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$).

$\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_2\text{Co}$ (346,32) Ber. C: 58,96 H: 6,69

Gef. C: 59,07 H: 6,74

Fraktion 2, mit Et_2O eluiert, enthielt 40 mg (0,1 mmol, 1%) [η^4 -1,2-Diacetyl-3,4-bis(dimethylamino)cyclobutadien](η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (6) als rote kristalline Masse, nach Umkristallisation aus Pentan rote Nadeln für die Röntgenstrukturanalyse (siehe Experiment 3.2.), Schmp. $116 - 118^\circ$. - IR

(CHCl₃): 3003w, 2960w, 2940w, 2875w, 2800w, 1640s, 1570s, 1370m.
 - ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 4,98 (s, 5H, Cp); 2,73 (s, 12H, 4H₃C-N);
 2,36 (s, 6H, 2H₃C-CO). - ¹³C-NMR (50,3 MHz, CDCl₃): 204,5 (s, 2C=O);
 103,5 (s, C(3), C(4)); 78,9 (d, Cp); 56,3 (s, C(1), C(2)); 43,7 (q,
 4CH₃-N); 30,7 (q, 2CH₃-CO). - MS (70 eV): 346 (100, M⁺), 303 (32,
 M⁺-CH₃CO), 274 (20), 124 (88, CpCo), 59 (45, Co), 43 (57, CH₃CO).

C₁₇H₂₃N₂O₂Co (346,32) Ber. C: 58,96 H: 6,69

Gef. C: 58,83 H: 6,78

Fraktionen 3 und 4, mit AcOEt eluiert, enthielten Spuren von Verbindungen, die sich bei der Aufarbeitung rasch zersetzen.

Fraktion 5, mit AcOEt eluiert, enthielt 1,33 g (3,6 mmol, 34%) [η^4 -2,5-Diacetyl-3,4-bis(dimethylamino)cyclopentadienon](η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (**3**) als schwarzrote kristalline Masse¹⁴), nach Umkristallisation aus Benzol schwarzrote quadratische Bipyramiden für die Röntgenstrukturanalyse (siehe Experiment 3.3.), Schmp. 160 - 162°. - IR (CHCl₃): 3000s, 2940m, 2870m, 2800w, 1673s, 1590s, 1515s, 1453m, 1415s, 1370s, 1350s. - ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 5,00 (s, 5H, Cp); 2,73 (s, 12H, 4H₃C-N); 2,71 (s, 6H,

¹⁴) Die Ausbeute von **3** war 53%, wenn an Stelle einer Säulenchromatographie, nach Filtration über Al₂O₃, das Rohprodukt in EtOAc/Pentan ver-rührt, und der kristallin anfallende Rückstand (**3**) abgenutscht wurde. Das eingeeengte Filtrat wurde dann säulenchromatographisch in die weiteren Komponenten aufgetrennt. Offenbar zersetzt sich bei der Chromatographie an Al₂O₃ ein Teil des Komplexes **3** und möglicherweise auch der anderen Produkte.

2H₃C-CO). - ¹³C-NMR (100,6 MHz, CDCl₃): 203,0 (s, 2C=O); 153,2 (s, C(1)); 108,6 (sept., ³J(C,H) = 3,5, C(3), C(4)); 82,1 (d, Cp); 66,8 (q, ³J(C,H) = 1,1, C(2), C(5)); 42,8 (q, 4CH₃-N); 32,3 (q, 2CH₃-CO). - MS (70 eV): 374 (100, M⁺), 331 (25, M⁺-CH₃CO), 288 (30, M⁺-2CH₃CO), 265 (28, M⁺-N(CH₃)₂-Cp), 124 (45, CpCo), 59 (28, Co), 58 (86), 43 (47, CH₃CO).

C ₁₈ H ₂₃ N ₂ O ₃ Co	(374,33)	Ber. C: 57,76 H: 6,19
		Gef. C: 57,83 H: 6,26

Fraktion 6, mit AcOEt eluiert, enthielt 0,33 g (0,9 mmol, 8%) [η^4 -2,4-Diacetyl-3,5-bis(dimethylamino)cyclopentadienon](η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (**4**) als schwarzrote kristalline Masse, nach Umkristallisation aus Benzol schwarzrote quadratische Bipyramiden, Schmp. 152 - 154°. - IR (CHCl₃): 3010s, 2865w, 2800w, 1670s, 1580s, 1505s, 1447m, 1412s, 1390s, 1352m. - ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 5,08 (s, 5H, Cp); 2,81 (s, 6H, 2H₃C-N); 2,68 (s, 3H, H₃C-CO); 2,65 (s, 6H, 2H₃C-N); 2,52 (s, 3H, H₃C-CO). - ¹³C-NMR (50,3 MHz, CDCl₃): 203,1 (s, C=O); 202,7 (s, C=O); 148,8 (s, C(1)); 111,4 und 104,6 (2sept., ³J(C,H) = 3,7, C(3) und C(5)); 81,2 (d, Cp); 74,2 und 66,3 (2q, ³J(C,H) = 1,0, C(2) und C(4)); 44,8 (q, 2CH₃-N); 42,6 (q, 2CH₃-N); 32,9 (q, CH₃-CO); 31,6 (q, CH₃-CO). - MS (70 eV): 374 (100, M⁺), 331 (10, M⁺-CH₃CO), 316 (11, M⁺-CH₃CO-CH₃), 288 (20, M⁺-2CH₃CO), 265 (6, M⁺-N(CH₃)₂-Cp), 260 (10), 124 (21, CpCo), 59 (12, Co), 43 (28, CH₃CO).

C ₁₈ H ₂₃ N ₂ O ₃ Co	(374,33)	Ber. C: 57,76 H: 6,19
		Gef. C: 57,61 H: 6,11

3.2. Röntgenstrukturanalyse von $[\eta^4\text{-1,2-Diacetyl-3,4-bis(dimethylamino)cyclobutadien}](\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{cobalt}$ (6)

Das Kristallsystem ist monoklin $P2_1/c$, $a = 8,518$, $b = 15,925$ und $c = 13,928$ Å, $\beta = 118,36^\circ$, $V = 1662$ Å³, $Z = 4$. Die Messungen (inkl. Intensitätsmessungen) erfolgten auf einem NICOLET-R3-Diffraktometer mit λ (MoK α) = 0,71069 Å mit dem ω -Scan-Verfahren, MoK α -Strahlung (Graphit-Monochromator) von $0^\circ < 2\theta < 60^\circ$. Es wurden 4850 symmetrieunabhängige Reflexe gemessen. Die Struktur wurde mit der Schweratommethode gelöst (SHELXTL 5.1 [111]) unter Verwendung der geblockten Least Squares Kaskadenverfeinerung mit ca. 100 Variablen pro Block.

Strukturdaten:¹⁵⁾

a) Bindungslängen (Å)

Co-C(1)	2,064(2)	Co-C(2)	2,061(1)
Co-C(3)	2,080(1)	Co-C(4)	2,065(1)
Co-C(5)	2,063(2)	Co-C(6)	2,103(1)
Co-C(7)	1,992(1)	Co-C(8)	1,942(1)
Co-C(9)	1,983(1)	C(1)-C(2)	1,424(2)
C(1)-C(5)	1,418(2)	C(2)-C(3)	1,419(2)
C(3)-C(4)	1,416(2)	C(4)-C(5)	1,423(2)
C(6)-C(7)	1,459(2)	C(6)-C(9)	1,468(1)
C(6)-N(6)	1,361(2)	C(7)-C(8)	1,496(1)
C(7)-N(7)	1,400(1)	C(8)-C(9)	1,485(2)

¹⁵⁾ Weitere Daten sind bei Dr. R. Prewé erhältlich.

C(8)-C(10)	1,457(2)	C(9)-C(12)	1,464(1)
C(10)-O(10)	1,223(1)	C(10)-C(11)	1,503(2)
C(12)-O(12)	1,225(2)	C(12)-C(13)	1,505(2)
N(6)-C(14)	1,454(2)	N(6)-C(15)	1,462(2)
N(7)-C(16)	1,453(2)	N(7)-C(17)	1,459(2)

b) Bindungswinkel (°)

C(2)-C(1)-C(5)	107,8(1)	C(1)-C(2)-C(3)	108,1(1)
C(2)-C(3)-C(4)	107,9(1)	C(3)-C(4)-C(5)	108,2(1)
C(1)-C(5)-C(4)	107,9(1)	C(7)-C(6)-C(9)	90,8(1)
C(7)-C(6)-N(6)	133,2(1)	C(9)-C(6)-N(6)	136,0(1)
C(6)-C(7)-C(8)	90,1(1)	C(6)-C(7)-N(7)	129,4(1)
C(8)-C(7)-N(7)	137,6(1)	C(7)-C(8)-C(9)	88,7(1)
C(7)-C(8)-C(10)	135,6(1)	C(9)-C(8)-C(10)	133,4(1)
C(6)-C(9)-C(8)	90,2(1)	C(6)-C(9)-C(12)	136,0(1)
C(8)-C(9)-C(12)	133,4(1)	C(8)-C(10)-O(10)	121,1(1)
C(8)-C(10)-C(11)	118,7(1)	O(10)-C(10)-C(11)	120,2(1)
C(9)-C(12)-O(12)	121,4(1)	C(9)-C(12)-C(13)	118,6(1)
O(12)-C(12)-C(13)	120,0(1)	C(6)-N(6)-C(14)	118,0(1)
C(6)-N(6)-C(15)	117,3(1)	C(14)-N(6)-C(15)	113,4(1)
C(7)-N(7)-C(16)	118,7(1)	C(7)-N(7)-C(17)	113,5(1)
C(16)-N(7)-C(17)	113,5(1)		

3.3. Röntgenstrukturanalyse von $[\eta^4\text{-}2,5\text{-Diacetyl-}3,4\text{-bis(dimethylamino)cyclopentadienon}](\eta^5\text{-cyclopentadienyl)cobalt}$ (**3**)

Das Kristallsystem ist orthorhombisch $P2_12_12_1$, $a = 8,807$, $b = 12,479$ und $c = 15,874$ Å, $V = 1889$ Å³, $Z = 4$. Die Messungen (inkl. Intensitätsmessungen) erfolgten auf einem NICOLET-R3-Diffraktometer mit λ (MoK α) = 0,71069 Å mit dem ω -Scan-Verfahren, MoK α -Strahlung (Graphit-Monochromator) von $0^\circ < 2\theta < 60^\circ$. Es wurden 2539 symmetrieunabhängige Reflexe gemessen. Die Struktur wurde mit der Schweratommethode gelöst (SHELXTL 5.1 [111]) unter Verwendung der geblockten Least Squares Kaskadenverfeinerung mit ca. 100 Variablen pro Block.

Strukturdaten:¹⁶⁾

a) Bindungslängen (Å)

Co-C(1)	2,062	Co-C(2)	2,039
Co-C(3)	2,062	Co-C(4)	2,062
Co-C(5)	2,045	Co-C(6)	2,224
Co-C(7)	2,030	Co-C(8)	2,029
Co-C(9)	2,066	Co-C(10)	2,046
C(1)-C(2)	1,418	C(1)-C(5)	1,407
C(2)-C(3)	1,413	C(3)-C(4)	1,395
C(4)-C(5)	1,403	C(6)-O(6)	1,239
C(6)-C(7)	1,478	C(6)-C(10)	1,473
C(7)-C(8)	1,437	C(7)-C(11)	1,489

¹⁶⁾ Weitere Daten sind bei Dr. R. Prewo erhältlich.

C(8)-N(8)	1,398	C(8)-C(9)	1,463
N(8)-C(13)	1,454	N(8)-C(14)	1,455
C(9)-N(9)	1,373	C(9)-C(10)	1,449
N(9)-C(15)	1,464	N(9)-C(16)	1,455
C(10)-C(17)	1,505	C(11)-O(11)	1,217
C(11)-C(12)	1,498	C(17)-O(17)	1,211
C(17)-C(18)	1,490		

b) Bindungswinkel (°)

C(2)-C(1)-C(5)	106,4	C(1)-C(2)-C(3)	108,6
C(2)-C(3)-C(4)	107,7	C(3)-C(4)-C(5)	108,1
C(1)-C(5)-C(4)	109,2	O(6)-C(6)-C(7)	127,3
O(6)-C(6)-C(10)	128,4	C(7)-C(6)-C(10)	104,1
C(6)-C(7)-C(8)	109,4	C(6)-C(7)-C(11)	121,8
C(8)-C(7)-C(11)	127,0	C(7)-C(8)-N(8)	129,4
C(7)-C(8)-C(9)	108,3	N(8)-C(8)-C(9)	122,3
C(8)-N(8)-C(13)	120,2	C(8)-N(8)-C(14)	115,0
C(13)-N(8)-C(14)	114,1	C(8)-C(9)-N(9)	124,1
C(8)-C(9)-C(10)	106,5	N(9)-C(9)-C(10)	129,2
C(9)-N(9)-C(15)	118,9	C(9)-N(9)-C(16)	120,2
C(15)-N(9)-C(16)	112,1	C(6)-C(10)-C(9)	110,0
C(6)-C(10)-C(17)	121,8	C(9)-C(10)-C(17)	128,1
C(7)-C(11)-O(11)	120,3	C(7)-C(11)-C(12)	118,3
O(11)-C(11)-C(12)	121,4	C(10)-C(17)-O(17)	122,3
C(10)-C(17)-C(18)	116,7	O(17)-C(17)-C(18)	121,0

3.4. Photolyse von Dimethylaminopropionsäuremethylester (7) mit $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ (1)

Nach der in [67a] beschriebenen allgemeinen Vorschrift wurden 8,00 g (62,9 mmol) Dimethylaminopropionsäuremethylester (7) [108] mit 6,48 g (36,0 mmol) $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ (1) [70] in 800 ml entgastem abs. THF bei -20° mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe [Modell TQ 150 (Hanau)] unter positivem Argondruck in einem Tieftemperaturphotoreaktor (Abbildung 17) während 18 Std. bestrahlt. Das Lösungsmittel wurde am RV abgedampft und der Rückstand an Al_2O_3 chromatographiert. Unumgesetztes $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ (1) wurde mit Pentan, die Produkte erst mit Et_2O , dann mit AcOEt und AcOEt/EtOH (19:1) eluiert.

Fraktion 1, mit Et_2O , sowie **Faktionen 2 und 3**, mit AcOEt eluiert, enthielten Spuren von Verbindungen, die sich bei der Aufarbeitung rasch zersetzten.

Fraktion 4, mit AcOEt/EtOH (19:1) eluiert, enthielt 0,35 g (0,9 mmol, 3%) [η^4 -2,4-Bis(dimethylamino)-3,5-dimethoxycarbonylcyclopentadienon](η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (9) als rote kristalline Masse, nach Umkristallisation aus Aceton rote Nadeln, Schmp. $143 - 145^\circ$. - IR (CHCl_3): 3030w, 2990m, 2955m, 2860w, 2800w, 1725s, 1589s, 1515s, 1440s, 1415s, 1402s, 1380m. - ^1H -NMR (80 MHz, CDCl_3): 5,13 (s, 5H, Cp); 3,84 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C-O}$); 3,83 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C-O}$); 2,83 (s, 6H, $2\text{H}_3\text{C-N}$); 2,67 (s, 6H, $2\text{H}_3\text{C-N}$). - ^{13}C -NMR (20,1 MHz, CDCl_3): 168,7 (s, C=O); 168,4 (s, C=O); 145,7 (s, C(1)); 110,0 und 104,2 (2s, C(2) und C(4)); 81,1 (d, Cp); 65,1 und 61,3 (2s, C(3) und C(5)); 52,8 (q, $\text{CH}_3\text{-O}$); 52,3 (q, $\text{CH}_3\text{-O}$); 43,3 (q, $2\text{CH}_3\text{-N}$); 41,6 (q, $2\text{CH}_3\text{-N}$). - MS (70 eV): 406 (31, M^+), 251 (100), 219 (11), 208 (7, $251\text{-CH}_3\text{CO}$), 124 (12, CpCo), 59 (12, Co).

$C_{18}H_{23}N_2O_5Co$	(406,33)	Ber. C: 53,21 H: 5,71
		Gef. C: 53,04 H: 5,92

Fraktion 5, mit AcOEt/EtOH (19:1) eluiert, enthielt 2,30 g (5,7 mmol, 18%) [η^4 -3,4-Bis(dimethylamino)-2,5-dimethoxycarbonylcyclopentadienon](η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (**8**) als rote kristalline Masse, nach Umkristallisation aus Aceton rote Nadeln, Schmp. 132 - 134°. - IR (CHCl₃): 2990s, 2955s, 2865w, 2795w, 1720s, 1597s, 1512s, 1440s, 1419s, 1370s, 1367s. - ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 5,14 (s, 5H, Cp); 3,84 (s, 6H, 2H₃C-O); 2,71 (s, 12H, 4H₃C-N). - ¹³C-NMR (20,1 MHz, CDCl₃): 168,1 (s, 2C=O); 149,9 (s, C(1)); 106,6 (s, C(3), C(4)); 82,2 (d, Cp); 62,5 (s, C(2), C(5)); 52,5 (q, 2CH₃-O); 41,9 (q, 4CH₃-N). - MS (70 eV): 406 (88, M⁺), 251 (100), 223 (22, 251-CO), 219 (29), 208 (10, 251-CH₃CO), 180 (10, 251-CH₃CO-CO), 124 (11, CpCo), 59 (11, Co).

$C_{18}H_{23}N_2O_5Co$	(406,33)	Ber. C: 53,21 H: 5,71
		Gef. C: 53,20 H: 5,51

3.5. Photolyse von Dimethylaminopropinsäuredimethylamid (**10**) mit CpCo(CO)₂ (**1**)

Nach der in [67a] beschriebenen allgemeinen Vorschrift wurden 2,60 g (18,5 mmol) Dimethylaminopropinsäuredimethylamid (**10**) [108] mit 4,32 g (24,0 mmol) CpCo(CO)₂ (**1**) [70] in 800 ml entgastem abs. THF bei 0° mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe [Modell TQ 150 (Hanau)] unter positivem Argondruck in einem Tieftemperaturphotoreaktor (Abbildung 17) während 18 Std. bestrahlt. Das Lösungsmittel wurde am RV abgedampft und der

Rückstand an Al_2O_3 chromatographiert. Unumgesetztes $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ (1) wurde mit Pentan, die Produkte erst mit AcOEt, dann mit AcOEt/EtOH (4:1) eluiert.

Fraktion 1, mit AcOEt eluiert, enthielt Spuren von Verbindungen, die sich bei der Aufarbeitung rasch zersetzten.

Fraktion 2, mit AcOEt/EtOH (4:1) eluiert, enthielt 120 mg (0,3 mmol, 3%) [η^4 -3,4-Bis(dimethylamino)-2,5-bis(dimethylaminocarbonyl)cyclopentadienon]-(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (11) als rote kristalline Masse, nach Umkristallisation aus Aceton rote Nadeln, Schmp. 228 - 229°. - IR (CHCl_3): 3000s, 2940m, 2860m, 2793w, 1633s, 1570s, 1502s, 1450m, 1410s, 1400s. - ^1H -NMR (80 MHz, CDCl_3): 5,28 (s, 5H, Cp); 2,98 (s, 6H, $2\text{H}_3\text{C-N}$); 2,92 (s, 6H, $2\text{H}_3\text{C-N}$); 2,65 (s, 12H, $4\text{H}_3\text{C-N}$). - ^{13}C -NMR (20,1 MHz, CDCl_3): 165,7 (s, 2C=O); 145,0 (s, C(1)); 104,9 (s, C(3), C(4)); 82,5 (d, Cp); 69,4 (s, C(2), C(5)); 41,4 (q, $4\text{CH}_3\text{-N}$); 37,9 (q, $2\text{CH}_3\text{-N}$); 35,0 (q, $2\text{CH}_3\text{-N}$). - MS (70 eV): 432 (100, M^+), 344 (14, $\text{M}^+ - 2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 273 (20), 271 (17), 245 (10, 273-CO), 124 (17, CpCo), 72 (49, $\text{CON}(\text{CH}_3)_2$), 61 (48), 59 (11, Co), 58 (96), 44 (18, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

$\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{N}_4\text{O}_3\text{Co}$ (432,41) Ber. C: 55,55 H: 6,76

Gef. C: 55,64 H: 6,94

3.6. Photolyse von 1-Dimethylaminobutin-3-on (2) mit $\text{CpRh}(\text{CO})_2$ (13)

Analog der in [67a] beschriebenen allgemeinen Vorschrift wurden 2,30 g (20,0 mmol) 1-Dimethylaminobutin-3-on (2) [108] mit 2,00 g (8,9 mmol) $\text{CpRh}(\text{CO})_2$ (13) in 800 ml entgastem abs. THF bei -20° mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe [Modell TQ 150 (Hanau)] unter positivem Argondruck

in einem Tieftemperaturphotoreaktor (Abbildung 17) während 40 Std. bestrahlt. Das Lösungsmittel wurde am RV abgedampft und der Rückstand an Al_2O_3 chromatographiert. Unumgesetztes $\text{CpRh}(\text{CO})_2$ (**13**) wurde mit Pentan, die Produkte erst mit AcOEt, dann mit AcOEt/EtOH (19:1) eluiert.

Fraktion 1, mit AcOEt eluiert, enthielt Spuren leicht zersetzbarer Verbindungen, die nicht näher untersucht wurden.

Fraktion 2, mit AcOEt/EtOH (19:1) eluiert, enthielt 200 mg (0,5 mmol, 5%) [η^4 -2,5-Diacetyl-3,4-bis(dimethylamino)cyclopentadienon](η^5 -cyclopentadienyl)rhodium (**14**) als rote kristalline Masse, nach Umkristallisation aus Aceton orangerote Nadeln, Schmp. 145 - 147°. - IR (CHCl_3): 3002m, 2935m, 2870m, 2795w, 1674s, 1595s, 1510s, 1455m, 1445m, 1413s, 1365s, 1345s. - ^1H -NMR (80 MHz, CDCl_3): 5,41 (d, $^2\text{J}(\text{H},\text{Rh}) = 1,0$, 5H, Cp); 2,66 (s, 6H, $2\text{H}_3\text{C-CO}$); 2,62 (s, 12H, $4\text{H}_3\text{C-N}$). - ^{13}C -NMR (50,3 MHz, CDCl_3): 201,3 (s, 2C=O); 157,4 (s, C(1)); 111,3 (d, $^1\text{J}(\text{C},\text{Rh}) = 8,5$, C(3), C(4)); 84,5 (d, $^1\text{J}(\text{C},\text{Rh}) = 6,1$, Cp); 73,6 (d, $^1\text{J}(\text{C},\text{Rh}) = 9,7$, C(2), C(5)); 43,3 (q, $4\text{CH}_3\text{-N}$); 31,9 (q, $2\text{CH}_3\text{-CO}$). - MS (70 eV): 418 (71, M^+), 403 (11, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 390 (11, $\text{M}^+ - \text{CO}$), 375 (20, $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CO}$), 360 (13, $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CO} - \text{CH}_3$), 347 (31, $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CO} - \text{CO}$), 332 (16, $\text{M}^+ - 2\text{CH}_3\text{CO}$), 318 (18), 304 (21, $\text{M}^+ - 2\text{CH}_3\text{CO} - \text{CO}$), 276 (36), 234 (28, $276 - \text{N}(\text{CH}_3)_2$), 209 (35), 168 (100, CpRh), 103 (24, Rh).

$\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_3\text{Rh}$ (418,30) Ber. C: 51,69 H: 5,54

Gef. C: 52,00 H: 5,58

3.7. Photolyse von 1-Dimethylaminobutin-3-on (2) mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (16)

Analog der in [67a] beschriebenen allgemeinen Vorschrift wurden 6,25 g (56,2 mmol) 1-Dimethylaminobutin-3-on (2) [108] mit 9,28 g (47,4 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (16) in 800 ml entgastem abs. THF bei 0° mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe [Modell TQ 150 (Hanau)] unter positivem Argondruck in einem Tieftemperaturphotoreaktor (Abbildung 17) während 18 Std. bestrahlt. Das Lösungsmittel wurde am RV abgedampft und der Rückstand an SiO_2 chromatographiert. Unumgesetztes $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (16) wurde mit Pentan, die Produkte mit Et_2O eluiert.

Fraktion 1 wurde als rote Lösung eluiert, die sich an der Luft unter Entfärbung rasch zersetzte. Filtration über SiO_2 ergab nach Einengen 165 mg (0,5 mmol, 2%) 1,3,5-Triacetyl-2,4,6-tris(dimethylamino)benzol (19) als farblose kristalline Masse, nach Umkristallisation aus Pentan farblose Nadeln, Schmp. 193 - 195°. - IR (CHCl_3): 3030w, 3005w, 2930m, 2880m, 2860m, 2800w, 1698s, 1550s, 1487w, 1465m, 1452w, 1405w, 1350m. - ^1H -NMR (80 MHz, CDCl_3): 2,65 (s, 18H, $6\text{H}_3\text{C-N}$); 2,46 (s, 9H, $3\text{H}_3\text{C-CO}$). - ^{13}C -NMR (20,1 MHz, CDCl_3): 204,5 (s, 3C=O); 148,0 (s, C(2), C(4), C(6)); 128,1 (s, C(1), C(3), C(5)); 44,3 (q, $6\text{CH}_3\text{-N}$); 31,9 (q, $3\text{CH}_3\text{-CO}$). - MS (70 eV): 333 (83, M^+), 318 (100, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 300 (45), 290 (62, $\text{M}^+ - \text{COCH}_3$), 247 (32, $\text{M}^+ - 2\text{COCH}_3$), 43 (42, COCH_3).



(333,44)

Ber. C: 64,84 H: 8,16

Gef. C: 64,91 H: 8,11

Fractionen 2 und 3 enthielten Spuren von Verbindungen, die sich bei der Aufarbeitung rasch zersetzten.

Fraktion 4 enthielt 315 mg (0,8 mmol, 3%) [η^4 -2,5-Diacetyl-3,4-bis-(dimethylamino)cyclopentadienon]tricarbonylisen (**18**) als gelbe kristalline Masse, Schmp. 112 - 114°. - IR (CHCl₃): 3005m, 2930w, 2075s, 2015s, 1675s, 1640s, 1550s, 1418s, 1365s, 1345s. - ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 2,83 (s, 12H, 4H₃C-N); 2.65 (s, 6H, 2H₃C-CO). - ¹³C-NMR (20,1 MHz, CDCl₃): 206,4 (s, 3C≡O); 200,3 (s, 2C=O); 166,3 (s, C(1)); 117,1 (s, C(3), C(4)); 71,7 (s, C(2), C(5)); 44,3 (q, 4CH₃-N); 31,9 (q, 2CH₃-CO). - MS (70 eV): 390 (2, M⁺), 362 (1, M⁺-CO), 334 (100, M⁺-2CO), 306 (75, M⁺-3CO), 291 (37, M⁺-CO-COCH₃), 278 (32, M⁺-4CO), 263 (30, M⁺-3CO-COCH₃), 235 (22, M⁺-4CO-COCH₃), 207 (18, M⁺-Fe(CO)₃-COCH₃), 56 (18, Fe), 43 (42, COCH₃).

C₁₆H₁₈N₂O₆Fe (390,18) Ber. C: 49,25 H: 4,65

Gef. C: 49,39 H: 4,52

Fraktion 5 enthielt 1,725 g (4,4 mmol, 15%) [η^4 -2,4-Diacetyl-3,5-bis-(dimethylamino)cyclopentadienon]tricarbonylisen (**17**) als rote kristalline Masse¹⁷⁾, nach Umkristallisation aus Aceton rote Nadeln, Schmp. 135 - 136°.

¹⁷⁾ Die Ausbeute von **17** war 35%, wenn an Stelle einer Säulenchromatographie, nach Filtration über SiO₂, das Rohprodukt in EtOAc/Pentan verrührt, und der kristallin anfallende Rückstand (**17**) abgenutscht wurde. Das eingeeengte Filtrat wurde dann säulenchromatographisch in die weiteren Komponenten aufgetrennt. Offenbar zersetzt sich bei der Chromatographie an SiO₂ ein Teil des Komplexes **17** und möglicherweise auch der anderen Produkte. Wurde diese Reaktion in abs. Et₂O bei -20° durchgeführt, war die Ausbeute von **17** nur 8%.

- IR (CHCl₃): 3005w, 2965w, 2875w, 2805w, 2060s, 2000s, 1712m, 1670m, 1640s, 1530m, 1525m, 1520m, 1498m, 1411s, 1400s, 1373m, 1358m. - ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 2,71 (s, 6H, 2H₃C-N); 2,67 (s, 6H, 2H₃C-N); 2,64 (s, 3H, H₃C-CO); 2,63 (s, 3H, H₃C-CO). - ¹³C-NMR (50,3 MHz, CDCl₃): 208,4 (s, 3C≡O); 200,7 (s, C=O); 199,1 (s, C=O); 162,2 (s, C(1)); 126,3 und 103,0 (2sept., ³J(C,H) = 3,6, C(3) und C(5)); 78,0 und 74,6 (2q, ³J(C,H) = 0,9, C(2) und C(4)); 44,1 (q, 2CH₃-N); 43,9 (q, 2CH₃-N); 32,6 (q, CH₃-CO); 31,5 (q, CH₃-CO). - MS (70 eV): 390 (3, M⁺), 334 (36, M⁺-2CO), 306 (64, M⁺-3CO), 263 (100, M⁺-3CO-CH₃CO), 248 (10, 263-CH₃), 220 (16, 263-CH₃CO), 192 (8, 220-CO).

C₁₆H₁₈N₂O₆Fe (390,18) Ber. C: 49,25 H: 4,65

Gef. C: 49,32 H: 4,74

3.8. Photolyse von Dimethylaminopropinsäuremethylester (7) mit Fe(CO)₅ (16)

Analog der in [67a] beschriebenen allgemeinen Vorschrift wurden 4,50 g (35,4 mmol) Dimethylaminopropinsäuremethylester (7) [108] mit 5,80 g (29,6 mmol) Fe(CO)₅ (16) in 800 ml entgastem abs. THF bei 0° mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe [Modell TQ 150 (Hanau)] unter positivem Argondruck in einem Tieftemperaturphotoreaktor (Abbildung 17) während 18 Std. bestrahlt. Das Lösungsmittel wurde am RV abgedampft und der Rückstand an SiO₂ chromatographiert. Unumgesetztes Fe(CO)₅ (16) wurde mit Pentan, die Produkte erst mit Et₂O, dann mit AcOEt eluiert.

Fraktion 1 wurde mit Et₂O als rote Lösung eluiert, die sich an der Luft unter Entfärbung rasch zersetzte. Filtration über SiO₂ ergab nach Einengen

630 mg (1,7 mmol, 14%) 1,3,5-Tris(dimethylamino)-2,4,6-trimethoxycarbon-
ylbenzol (22) als farblose kristalline Masse, nach Umkristallisation aus Pen-
tan farblose Nadeln, Schmp. 128 - 129°. - IR (CHCl₃): 3020w, 2950m,
2900m, 2875m, 2850m, 2800m, 1730s, 1555s, 1450m, 1432m, 1410s, 1340m.
- ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 3,86 (s, 9H, 3H₃C-O); 2,69 (s, 18H,
6H₃C-N). - ¹³C-NMR (20,1 MHz, CDCl₃): 168,6 (s, 3C=O); 150,3 (s, C(1),
C(3), C(5)); 129,1 (s, C(2), C(4), C(6)); 52,0 (q, 3CH₃-O); 43,6 (q,
6CH₃-N). - MS (70 eV): 381 (34, M⁺), 350 (26, M⁺-OCH₃), 322 (100,
M⁺-COOCH₃), 290 (19, 322-CH₃OH), 45 (23, HN(CH₃)₂).



(381,43)

Ber. C: 56,68 H: 7,13

Gef. C: 56,51 H: 7,11

Fraktionen 2 und 3, mit Et₂O eluiert, enthielten Spuren von Verbindungen,
die sich bei der Aufarbeitung rasch zersetzten.

Fraktion 4, mit Et₂O eluiert, enthielt 890 mg (2,1 mmol, 12%) [η^4 -3,4-Bis-
(dimethylamino)-2,5-dimethoxycarbonylcyclopentadienon]tricarbonyleisen (21)
als oranges Oel. - IR (CHCl₃): 2955m, 2850w, 2075m, 2025s, 1965s, 1703s,
1615m, 1485m, 1440s, 1392m, 1380m. - ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 3,75 (s,
6H, 2H₃C-O); 2,80 (s, 12H, 4H₃C-N). - ¹³C-NMR (20,1 MHz, CDCl₃):
211,6 (s, 3C≡O); 167,5 (s, 2C=O); 167,3 (s, C(1)); 115,9 (s, C(3),
C(4)); 52,0 (s, C(2), C(5)); 51,5 (q, 2CH₃-O); 43,7 (q, 4CH₃-N). - MS
(70 eV): 422 (1, M⁺), 394 (6, M⁺-CO), 366 (36, M⁺-2CO), 338 (63,
M⁺-3CO), 310 (8, M⁺-4CO), 282 (99, M⁺-Fe(CO)₃), 223 (100), 165 (87),
137 (29), 96 (57, (CH₃)₂NC≡CCO), 56 (27, Fe), 42 (28).



(422,18)

Ber. C: 45,52 H: 4,30

Gef. C: 45,56 H: 4,38

Fraktion 5, mit AcOEt eluiert, enthielt 2,30 g (5,4 mmol, 31%) [η^4 -2,4-Bis-(dimethylamino)-3,5-dimethoxycarbonylcyclopentadienon]tricarbonylisen (**20**) als orangegelbe kristalline Masse, nach Umkristallisation aus Aceton orange Nadeln, Schmp. 84 - 85°. - IR (CHCl₃): 3030m, 3005s, 2957m, 2880w, 2850w, 2810w, 2060s, 1995s, 1730s, 1640s, 1540s, 1503s, 1440s, 1420s, 1412s, 1405s, 1375s. - ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 3,87 (s, 3H, H₃C-O); 3,83 (s, 3H, H₃C-O); 2,76 (s, 6H, 2H₃C-N); 2,70 (s, 6H, 2H₃C-N). - ¹³C-NMR (20,1 MHz, CDCl₃): 208,4 (s, 3C≡O); 167,1 (s, C=O); 166,1 (s, C=O); 158,3 (s, C(1)); 126,2 und 103,5 (2s, C(2) und C(4)); 69,2 und 68,2 (2s, C(3) und C(5)); 53,4 (q, CH₃-O); 52,8 (q, CH₃-O); 42,8 (q, 2CH₃-N); 41,8 (q, 2CH₃-N). - MS (70 eV): 422 (2, M⁺), 366 (62, M⁺-2CO), 338 (18, M⁺-3CO), 310 (81, M⁺-4CO), 282 (67, M⁺-Fe(CO)₃), 250 (96, 282-CH₃OH), 235 (97, 282-CH₃OH-CH₃), 96 (57, (CH₃)₂NC≡CCO), 72 (74), 56 (10, Fe), 44 (92, N(CH₃)₂), 42 (100).



(422,18)

Ber. C: 45,52 H: 4,30

Gef. C: 45,36 H: 4,54

3.9. Photolyse von Dimethylaminopropinal (**12**) mit Fe(CO)₅ (**16**)

Nach der in [67a] beschriebenen allgemeinen Vorschrift wurden 2,60 g (26,8 mmol) Dimethylaminopropinal (**12**) [108] mit 4,35 g (22,2 mmol) Fe(CO)₅ (**16**) in 800 ml entgastem abs. THF bei 0° mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe [Modell TQ 150 (Hanau)] unter positivem Argondruck in einem Tieftemperaturphotoreaktor (Abbildung 17) während 18 Std. bestrahlt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand an SiO₂ chromatographiert. Unumgesetztes Fe(CO)₅ (**16**) wurde mit Pentan, die Produkte erst mit Et₂O, dann mit AcOEt eluiert.

Fraktion 1, mit Et₂O eluiert, enthielt 255 mg (1,0 mmol, 6%) (μ - η^2 -Dimethylaminopropinal)hexacarbonyldieisen(Fe-Fe) (**23**) als rote kristalline Masse, Schmp. 141 - 143° (Zers.). - IR (CHCl₃): 2962w, 2940m, 2880w, 2800w, 2705w, 2260w, 2245w, 2090s, 2025s, 2005s, 1970s, 1630s, 1450m, 1415s, 1408s, 1375m. - ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 9,44 (s, 1H, HCO); 3,57 (s, 3H, H₃C-N); 3,52 (s, 3H, H₃C-N). - ¹³C-NMR (20,1 MHz, CDCl₃): 211,9 (s, 6C≡O); 192,0 (d, C(1)); 94,6 (s, C(3)); 57,6 (s, C(2)); 48,4 (q, CH₃-N); 45,0 (q, CH₃-N). - MS (70 eV): 377 (1, M⁺), 349 (6, M⁺-CO), 321 (16, M⁺-2CO), 293 (12, M⁺-3CO), 265 (58, M⁺-4CO), 237 (54, M⁺-Fe(CO)₃), 209 (46, M⁺-Fe(CO)₄), 181 (12, M⁺-Fe(CO)₅), 153 (9, M⁺-Fe₂(CO)₄), 125 (13, M⁺-Fe₂(CO)₅), 112 (17, Fe(CO)₂), 56 (22, Fe), 42 (100).



(376,88)

Ber. C: 35,06 H: 1,87

Gef. C: 34,83 H: 2,01

Fraktion 2, mit AcOEt eluiert, enthielt Spuren instabiler Verbindungen, die nicht näher untersucht wurden.

3.10. [η^4 -2,4-Diacetyl-3,5-bis(dimethylamino)cyclopentadienon](η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (**4**) via η^4 - π -Ligandtransfer-Reaktion

Eine Lösung von 1,00 g (2,6 mmol) **17** und 1,44 g (7,8 mmol) CpCo(CO)₂ (**1**) [70] in 800 ml entgastem abs. THF wurde bei 0° mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe [Modell TQ 150 (Hanau)] unter Argonatmosphäre in einem Tieftemperaturphotoreaktor (Abbildung 17) während 18 Std. bestrahlt. Das Lösungsmittel wurde am RV abgedampft und der Rückstand, der kein **17**

mehr enthielt, an Al_2O_3 chromatographiert. Unumgesetztes $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ (**1**) wurde mit Pentan, die Produkte erst mit Et_2O , dann mit AcOEt eluiert.

Fraktion 1, mit Et_2O eluiert, enthielt Spuren von Substanzen, die nicht näher untersucht wurden.

Fraktion 2, mit AcOEt eluiert, enthielt 30 mg (0,1 mmol, 3%) **4**, als schwarzrote kristalline Masse¹⁸⁾, identifiziert durch $^1\text{H-NMR}$ - und MS-Vergleich mit dem Produkt aus Fraktion 6 in Experiment 3.1.

Fraktion 3, mit AcOEt eluiert, enthielt Spuren einer sich bei der Aufarbeitung rasch zersetzenden Substanz.

4. Reaktionen an push-pull-Cyclopentadienonübergangsmetallkomplexen

4.1. [η^4 -2,5-Dicarboxy-3,4-bis(dimethylamino)cyclopentadienon](η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (**24**)

Zu einer Lösung von 2,00 g KOH in 22 ml $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ (1:10) wurden 500 mg (1,2 mmol) **8** gegeben und 4 Std. bei 40° gerührt. Nach Zugabe von 20 ml H_2O wurde das MeOH abgedampft und die wässrige Phase mit konz. HCl auf pH 2 angesäuert. Ausschütteln mit CH_2Cl_2 (3 x 25 ml), Trocknen der organischen Phase über wasserfreiem MgSO_4 und Abdampfen des Lösungsmittels ergab 400 mg (1,1 mmol, 86%) **24** als rotbraune kristalline Masse, nach

¹⁸⁾ Wurde die Reaktion mit gleichen Bedingungen in Et_2O unter RF durchgeführt, war die Ausbeute an **4** <1%.

Umkristallisation aus Aceton orange Nadeln, Schmp. 203 - 205°. - IR (CHCl₃): 3020w, 3002w, 2930w, 2875w, 2795w, 1738s, 1525s, 1468s, 1420s, 1395m, 1362w. - ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 5,11 (s, 5H, Cp); 2,95 (s, 12H, 4H₃C-N). - ¹³C-NMR (20,1 MHz, CDCl₃): 167,3 (s, 2C=O); 149,7 (s, C(1)); 109,8 (s, C(3), C(4)); 83,4 (d, Cp); 55,2 (s, C(2), C(5)); 43,3 (q, 4CH₃-N). - MS (70 eV): 378 (26, M⁺), 360 (14, M⁺-H₂O), 334 (52, M⁺-CO₂), 290 (20, M⁺-2CO₂), 251 (23), 245 (21), 193 (100), 124 (34, CpCo), 59 (32, Co), 44 (85, CO₂), 42 (33).

C₁₆H₁₉N₂O₅Co (378,28) Ber. C: 50,80 H: 5,06

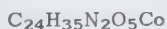
Gef. C: 50,58 H: 4,87

4.2. [η^4 -3,4-Bis(dimethylamino)-2,5-dimethoxycarbonylcyclopentadienon](η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (**8**)

Zu einer Lösung von 200 mg (0,5 mmol) **24** in 20 ml abs. THF wurde unter Argon während 1 Min. 1,0 ml (1,48 g, 11,6 mmol) Oxalylchlorid gegeben. Nach 30 Min. Rühren bei RT wurden 10 ml (7,90 g, 312,5 mmol) MeOH zugetropft und nochmals 30 Min. gerührt. Filtration, Einengen und Chromatographie des Rohprodukts an Al₂O₃ mit AcOEt/EtOH (9:1) ergab nach Abdampfen des Lösungsmittels 140 mg (0,3 mmol, 64%) **8** als rote kristalline Masse, identifiziert durch ¹H-NMR- und MS-Vergleich mit dem Produkt aus Fraktion 5 in Experiment 3.4.

4.3. [η^4 -3,4-Bis(dimethylamino)-2,5-bis(t-butoxycarbonyl)cyclopentadienon]-(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (26)

Zu einer Lösung von 200 mg (0,5 mmol) 24 in 20 ml abs. THF wurde unter Argon während 1 Min. 1,0 ml (1,48 g, 11,6 mmol) Oxalylchlorid gegeben. Nach 30 Min. Rühren bei RT wurden 10 ml (7,90 g, 106,0 mmol) t-Butanol zugetropft und danach 15 Std. unter RF erwärmt. Filtration, Einengen und Chromatographie des Rohprodukts an Al_2O_3 mit AcOEt ergab nach Abdampfen des Lösungsmittels 110 mg (0,2 mmol, 42%) 26 als rotes Oel. - IR (CHCl_3): 2978s, 2940s, 2870m, 2790w, 1710s, 1585s, 1510s, 1475m, 1452s, 1416s, 1400s, 1390s, 1368s. - $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): 5,12 (s, 5H, Cp); 2,72 (s, 12H, $4\text{H}_3\text{C-N}$); 1,55 (s, 18H, $6\text{H}_3\text{C-C}$). - $^{13}\text{C-NMR}$ (20,1 MHz, CDCl_3): 166,6 (s, 2C=O); 149,3 (s, C(1)); 105,8 (s, C(3), C(4)); 82,2 (d, Cp); 82,0 (s, $2\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 65,3 (s, C(2), C(5)); 41,9 (q, $4\text{CH}_3\text{-N}$); 28,0 (q, $6\text{CH}_3\text{-C}$). - MS (70 eV): 490 (11, M^+), 434 (5, $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$), 378 (30, $\text{M}^+ - 2\text{C}_4\text{H}_8$), 360 (13, $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$), 245 (21), 124 (23, CpCo), 59 (13, Co), 41 (100).



(490,49)

Ber. C: 58,77 H: 7,19

Gef. C: 58,88 H: 7,43

4.4. [η^4 -3,4-Bis(dimethylamino)-2,5-bis(dimethylaminocarbonyl)cyclopentadienon]-(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (11)

Zu einer Lösung von 500 mg (1,3 mmol) 24 in 120 ml abs. THF wurden unter Argon während 1 Min. 2,0 ml (2,95 g, 23,3 mmol) Oxalylchlorid gegeben. Nach 30 Min. Rühren bei RT wurde während 30 Min. Dimethylamin

eingeleitet und weitere 30 Min. gerührt. Filtration, Einengen und Chromatographie des Rohprodukts an Al_2O_3 mit AcOEt/EtOH (4:1) ergab nach Abdampfen des Lösungsmittels 500 mg (1,2 mmol, 88%) **11** als rote kristalline Masse, identifiziert durch $^1\text{H-NMR}$ - und MS-Vergleich mit dem Produkt aus Fraktion 2 in Experiment 3.5.

4.5. [η^4 -2,5-Diaminocarbonyl-3,4-bis(dimethylamino)cyclopentadienon](η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (**27**)

Zu einer Lösung von 250 mg (0,7 mmol) **24** in 120 ml abs. THF wurde unter Argon während 1 Min. 1,0 ml (1,48 g, 11,6 mmol) Oxalylchlorid gegeben. Nach 30 Min. Rühren bei RT wurde während 30 Min. Ammoniak¹⁹⁾ eingeleitet und weitere 30 Min. gerührt. Filtration, Einengen und Chromatographie des Rohprodukts an Al_2O_3 mit EtOH ergab nach Abdampfen des Lösungsmittels 210 mg (0,6 mmol, 85%) **27** als rote kristalline Masse, nach Umkristallisation aus Aceton rote Nadeln, Schmp. 208 - 209°. - IR (CHCl_3): 3470s, 3240s, 3150m, 3005s, 2930s, 2875m, 2800m, 1672s, 1568s, 1535s, 1455s, 1418s, 1390s. - $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): 9,13 (br. s, 2H, 2H-N); 5,82 (br. s, 2H, 2H-N); 4,96 (s, 5H, Cp); 2,83 (s, 12H, $4\text{H}_3\text{C-N}$). - $^{13}\text{C-NMR}$ (20,1 MHz, CDCl_3): 169,4 (s, 2C=O); 151,6 (s, C(1)); 109,6 (s, C(3), C(4));

¹⁹⁾ Wenn nicht gasförmiges Ammoniak eingeleitet, sondern konz. NH_3 zugeben, nach beendeter Reaktion angesäuert und mit CH_2Cl_2 ausgeschüttelt wurde, betrug die Ausbeute an **27** nach Trocknen über wasserfreiem Na_2SO_4 und Chromatographie mit EtOH an Al_2O_3 nur 35%.

82,9 (d, Cp); 58,6 (s, C(2), C(5)); 43,4 (q, 4CH₃-N). - MS (70 eV): 376 (100, M⁺), 316 (22, M⁺-CONH₂-NH₂), 314 (21, M⁺-CONH₂-H₂O), 124 (41, CpCo), 96 (27, (CH₃)₂NC≡CCO), 59 (29, Co), 44 (52, CONH₂), 42 (34, CNO).

C₁₆H₂₁N₄O₃Co (376,31) Ber. C: 51,07 H: 5,63

Gef. C: 50,79 H: 5,89

4.6. [η^4 -2,5-Dicyan-3,4-bis(dimethylamino)cyclopentadienon](η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (28)

Zu einer Lösung von 100 mg (0,3 mmol) 27 in 10 ml Pyridin wurde unter Argon 0,1 ml (0,17 g, 1,1 mmol) POCl₃ getropft und 1 Std. bei RT gerührt. Nach Zugabe von 5 g Eis, Ausschütteln mit CH₂Cl₂ (3 x 10 ml), Trocknen über wasserfreiem Na₂SO₄ und Einengen der organischen Phase wurde das Rohprodukt an Al₂O₃ mit AcOEt chromatographiert und ergab nach Abdampfen des Lösungsmittels 65 mg (0,2 mmol, 70%) 28 als braune kristalline Masse, nach Umkristallisation aus Aceton braune Nadeln, Schmp. 217 - 218°. - IR (CHCl₃): 3005w, 2955w, 2925w, 2865w, 2800w, 2232m, 1638s, 1520s, 1460s, 1422s, 1413m. - ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 5,26 (s, 5H, Cp); 2,90 (s, 12H, 4H₃C-N). - ¹³C-NMR (20,1 MHz, CDCl₃): 150,8 (s, C(1)); 116,5 (s, 2C≡N); 107,0 (s, C(3), C(4)); 82,8 (d, Cp); 41,8 (q, 4CH₃-N); 39,0 (s, C(2), C(5)). - MS (70 eV): 340 (100, M⁺), 312 (75, M⁺-CO), 218 (54, M⁺-CO-(CH₃)₂NC≡CCN), 124 (72, CpCo), 59 (42, Co).

C₁₆H₁₇N₄OCo (340,28) Ber. C: 56,48 H: 5,04

Gef. C: 56,70 H: 4,93

4.7. Reaktion von **8** mit Diisobutylaluminiumhydrid

Zu einer Lösung von 200 mg (0,5 mmol) **8** in 12 ml abs. THF wurden unter Argon bei -78° 3,0 ml (427 mg, 3,0 mmol) DIBAH (1 m in THF) während 10 Min. zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 1 Std. gerührt, auf -45° erwärmt und mit 10 ml ges. Seignettelösung gequenchet. Nach Ausschütteln mit CH_2Cl_2 (3 x 50 ml), Trocknen über wasserfreiem Na_2SO_4 und Abdampfen des Lösungsmittels, wurde der Rückstand an SiO_2 mit AcOEt/EtOH (9:1) chromatographiert.

Fraktion 1 enthielt 110 mg (0,3 mmol, 58%) [η^4 -3,4-Bis(dimethylamino)-2-formyl-5-methoxycarbonylcyclopentadienon](η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (**29**) als schwarzrote kristalline Masse nach Umkristallisation aus Aceton schwarzrote Nadeln, Schmp. $112 - 114^{\circ}$. - IR (CHCl_3): 3030w, 3000m, 2950m, 2855w, 2800w, 1725s, 1680s, 1600s, 1525s, 1455m, 1440s, 1420s, 1362s. - $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): 10,46 (s, 1H, HCO); 5,03 (s, 5H, Cp); 3,86 (s, 3H, H_3CO); 2,85 (s, 6H, $2\text{H}_3\text{C-N}$); 2,71 (s, 6H, $2\text{H}_3\text{C-N}$). - $^{13}\text{C-NMR}$ (20,1 MHz, CDCl_3): 192,3 (d, CHO); 167,7 (s, C=O); 154,1 (s, C(1)); 109,8 und 106,1 (2s, C(3) und C(4)); 81,9 (d, Cp); 62,0 und 61,6 (2s, C(2) und C(5)); 52,6 (q, $\text{CH}_3\text{-O}$); 43,2 (q, $2\text{CH}_3\text{-N}$); 41,5 (q, $2\text{CH}_3\text{-N}$). - MS (70 eV): 376 (100, M^+), 301 (13, $\text{M}^+ - \text{OCH}_3 - \text{N}(\text{CH}_3)_2$), 193 (35), 124 (16, CpCo), 96 (19, $(\text{CH}_3)_2\text{NC}\equiv\text{CCO}$), 59 (17, Co).

$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_4\text{Co}$	(376,30)	Ber. C: 54,26	H: 5,63
		Gef. C: 54,15	H: 5,73

Fraktion 2 enthielt 35 mg (0,1 mmol, 17%) unumgesetztes **8**, identifiziert durch $^1\text{H-NMR}$ -, und MS-Vergleich mit dem Produkt aus Fraktion 5 in Experiment 3.4.

Fraktion 3 enthielt 20 mg (0,1 mmol, 10%) [η^4 -3,4-Bis(dimethylamino)-2-hydroxymethyl-5-methoxycarbonylcyclopentadienon} $\{\eta^5$ -cyclopentadienyl)cobalt (**30**) als orangerote kristalline Masse, nach Umkristallisation aus Aceton orangerote Nadeln, Schmp. 168 - 169°. - IR (CHCl_3): 3400w br., 3000m, 2955m, 2860m, 2800w, 1720s, 1567s, 1518s, 1455m, 1440s, 1418s, 1380s. - $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): 5,10 (s, 5H, Cp); 4,63 (d, $^2J = 12,0$, 1H, HC-O); 4,40 (d, $^2J = 12,0$, 1H, HC-O); 3,88 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C-O}$); 3,66 (br. s, 1H, H-O); 2,82 (s, 6H, $2\text{H}_3\text{C-N}$); 2,70 (s, 6H, $2\text{H}_3\text{C-N}$). - MS (70 eV): 378 (57, M^+), 237 (100), 205 (15, 237-CO), 124 (8, CpCo), 96 (27, $(\text{CH}_3)_2\text{NC}\equiv\text{CCO}$), 59 (87, Co), 45 (25, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$).

$\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_4\text{Co}$ (378,32) Ber. C: 53,97 H: 6,13

Gef. C: 53,94 H: 5,91

4.8. [η^4 -2,4-Dicarboxy-3,5-bis(dimethylamino)cyclopentadienon] $\{\eta^5$ -cyclopentadienyl)cobalt (**31**)

Zu einer Lösung von 1,00 g KOH in 11 ml $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ (1:10) wurden 150 mg (0,4 mmol) **9** gegeben und 4 Std. bei 40° gerührt. Nach Zugabe von 10 ml H_2O wurde das MeOH abgedampft und die wässrige Phase mit konz. HCl auf pH 2 angesäuert. Ausschütteln mit CH_2Cl_2 (3 x 25 ml), Trocknen der organischen Phase über wasserfreiem MgSO_4 und Abdampfen des Lösungsmittels ergab 110 mg (0,3 mmol, 79%) **31** als braune kristalline Masse, nach Umkristallisation aus EtOH braune Nadeln, Schmp. 194 - 196°. - IR (CHCl_3): 2935w, 2860w, 2810w, 1722s, 1603m, 1550m, 1477s, 1428m. - $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): 5,13 (s, 5H, Cp); 3,17 (s, 6H, $2\text{H}_3\text{C-N}$); 3,07 (s, 6H, $2\text{H}_3\text{C-N}$). - MS (70 eV): 378 (5, M^+), 334 (8, $\text{M}^+\text{-CO}_2$), 290 (3, $\text{M}^+\text{-2CO}_2$), 193 (28), 163 (100), 135 (30), 124 (11, CpCo), 59 (9, Co), 44 (44, CO_2).

$C_{16}H_{19}N_2O_5Co$	(378,28)	Ber. C: 50,80 H: 5,06
		Gef. C: 50,63 H: 4,84

4.9. [η^4 -2,4-Bis(dimethylamino)-3-dimethylaminocarbonylcyclopentadienon]-
(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (32)

Zu einer Lösung von 75 mg (0,2 mmol) 31 in 25 ml abs. THF wurden unter Argon während 1 Min. 0,4 ml (0,60 g, 4,7 mmol) Oxalylchlorid zugegeben. Nach 30 Min. Rühren bei RT wurde während 30 Min. Dimethylamin eingeleitet und weitere 30 Min. gerührt. Filtration, Einengen und Chromatographie des Rohprodukts an Al_2O_3 mit AcOEt ergab nach Abdampfen des Lösungsmittels 55 mg (0,2 mmol, 76%) 32 als rotes Oel. - IR ($CHCl_3$): 3002s, 2960s, 2860m, 2795w, 1705m, 1635m, 1568s, 1525s, 1463s, 1455s, 1448s, 1425s, 1410s, 1405s, 1380m. - 1H -NMR (80 MHz, $CDCl_3$): 5,25 (s, 5H, Cp); 4,18 (s, 1H, H-C(5)); 3,02 (s, 3H, H_3C-N); 2,90 (s, 3H, H_3C-N); 2,76 (s, 6H, $2H_3C-N$); 2,54 (s, 6H, $2H_3C-N$). - ^{13}C -NMR (20,1 MHz, $CDCl_3$): 166,8 (s, C=O); 142,0 (s, C(1)); 110,4 (s, C(2)); 80,7 (s, C(4)); 78,5 (d, Cp); 69,2 (s, C(3)); 46,3 (d, C(5)); 41,5 (q, $2CH_3-N$); 41,0 (q, $2CH_3-N$); 37,5 (q, CH_3-N); 35,1 (q, CH_3-N). - MS (70 eV): 361 (96, M^+), 289 (12, $M^+-CON(CH_3)_2$), 193 (100), 124 (35, CpCo), 72 (21, $CON(CH_3)_2$), 59 (33, Co), 42 (26, CNO).

$C_{17}H_{24}N_3O_2Co$	(361,33)	Ber. C: 56,51 H: 6,69
		Gef. C: 56,30 H: 6,42

4.10. [η^4 -2,5-Bis(1-phenylhydrazonoethyl)-3,4-bis(dimethylamino)cyclopentadienon](η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (33)

Eine Lösung von 250 mg (0,7 mmol) 3 und 500 mg (4,6 mmol) Phenylhydrazin und 2 Tropfen Essigsäure in 12 ml EtOH wurde unter RF 5 Std. gerührt. Einengen und Chromatographie des Rohprodukts an Al_2O_3 mit AcO-Et/EtOH (99:1) ergab nach Abdampfen des Lösungsmittels 275 mg (0,5 mmol, 74%) 33 als rote kristalline Masse, nach Umkristallisation aus Aceton rote Nadeln, Schmp. 235 - 237° (Zers.). - IR (CHCl_3): 3360w, 3002m, 2938m, 2860m, 2795w, 1603s, 1555s, 1505s, 1450m, 1410m, 1402m, 1385m, 1365m, 1310m. - $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): 7,6 - 6,7 (m, 12H, 10H arom. und 2H-N); 5,12 (s, 5H, Cp); 2,75 (s, 12H, $4\text{H}_3\text{C-N}$); 2,34 (s, 6H, $2\text{H}_3\text{C-C=N}$). - MS (70 eV): 554 (76, M^+), 329 (19), 216 (16), 124 (34, CpCo), 93 (100, $\text{C}_6\text{H}_6\text{NH}_2$), 77 (26, C_6H_5), 66 (60), 59 (16, Co), 58 (41).

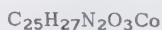
$\text{C}_{30}\text{H}_{35}\text{N}_6\text{OCo}$ (554,59) Ber. C: 64,97 H: 6,36

Gef. C: 64,83 H: 6,37

4.11. [η^4 -2-Acetyl-3,4-bis(dimethylamino)-5-(E)-(3-phenylpropenoyl)cyclopentadienon](η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (34)

Eine Lösung von 500 mg (1,3 mmol) 3 in 50 ml H_2O wurde mit 1,00 g (17,8 mmol) KOH versetzt und 15 Min. gerührt. Nach Zugabe von 1,00 g (9,4 mmol) Benzaldehyd (dest.) wurde 1 Std. bei RT weitergerührt und dann mit konz. H_2SO_4 auf pH 3 angesäuert. Nach Ausschütteln mit CH_2Cl_2 (3 x 75 ml), Trocknen über wasserfreiem Na_2SO_4 und Einengen der organischen Phase, wurde das Rohprodukt an Al_2O_3 mit AcOEt chromatographiert und

ergab nach Abdampfen des Lösungsmittels 450 mg (1,0 mmol, 75%) **34** als schwarzrote kristalline Masse, nach Umkristallisation aus Aceton schwarzrote Nadeln, Schmp. 69 - 70°. - IR (CHCl₃): 3005m, 2935m, 2870w, 2795w, 1660s, 1597s, 1578s, 1515s, 1496m, 1450s, 1417s, 1368s. - ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 7,89 (d, ³J = 16,1, 1H, H-C(3')); 7,73 (m, 2H, H-arom.); 7,59 (d, ³J = 16,1, 1H, H-C(2')); 7,45 (m, 3H, H-arom.); 5,13 (s, 5H, Cp); 2,79 (s, 6H, 2H₃C-N); 2,77 (s, 6H, 2H₃C-N); 2,66 (s, 3H, H₃C-CO). - ¹³C-NMR (20,1 MHz, CDCl₃): 202,7 (s, C=O); 193,3 (s, C=O); 152,8 (s, C(1)); 141,6 (d, C(3')); 134,7 (s, C(4')); 130,0 (d, C(7')); 128,5 (d, C(5'), C(9')); 128,4 (d, C(6'), C(8')); 126,9 (d, C(2')); 109,2 und 107,9 (2s, C(3), C(4)); 81,9 (d, Cp); 67,3 und 66,4 (2s, C(2), C(5)); 42,5 (q, 4CH₃-N); 32,1 (q, CH₃-CO). - MS (70 eV): 462 (95, M⁺), 419 (19, M⁺-COCH₃), 331 (15, M⁺-C₆H₅CH=CHCO), 288 (16, 313-COCH₃), 131 (16, C₆H₅CH=CHCO), 124 (27, CpCo), 103 (25, C₆H₅CH=CH), 59 (18, Co), 58 (100), 43 (43, COCH₃).



(462,44)

Ber. C: 64,93 H: 5,89

Gef. C: 64,71 H: 6,10

4.12. [η^4 -3,4-Bis(dimethylamino)-2,5-bis(1-hydroxyiminoethyl)cyclopentadienon](η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (**35**)

Eine Lösung von 100 mg (0,3 mmol) **3** und 150 mg (2,2 mmol) Hydroxylaminhydrochlorid in 10 ml EtOH/CHCl₃ (6:1) wurde 18 Std. unter RF erwärmt. Das ausgefallene Produkt wurde abgenutscht und mit wenig CHCl₃ gewaschen. Umkristallisation aus EtOH ergab 65 mg (0,2 mmol, 59%) **35** als rotbraune Nadeln, Schmp. 214 - 216° (Zers.). - IR (CHCl₃): 3140w, 3000m,

2925m, 2864m, 2800m, 1580s, 1490s, 1452s, 1410s, 1385m, 1365m. - MS (70 eV): 404 (13, M⁺), 213 (17), 124 (14, CpCo), 66 (100), 59 (11, Co), 44 (17, N(CH₃)₂).

$C_{18}H_{25}N_4O_3Co$	(404,36)	Ber. C: 53,47 H: 6,23 N: 13,86
		Gef. C: 53,36 H: 6,52 N: 14,02

4.13. [η^4 -2-Acetyl-3,4-bis(dimethylamino)-5-(1-hydroxyiminoethyl)cyclopentadienon](η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (36)

Eine Lösung von 75 mg (0,2 mmol) 3 und 15 mg (0,2 mmol) Hydroxylaminhydrochlorid in 10 ml EtOH/CHCl₃ (6:1) wurde 1 Std. unter RF erwärmt. Nach Einengen der Reaktionslösung wurde das Rohprodukt an Al₂O₃ mit AcOEt/EtOH (9:1) chromatographiert.

Fraktion 1 enthielt Spuren von 3, identifiziert durch ¹H-NMR-Vergleich mit dem Produkt aus Fraktion 5 in Experiment 3.1.

Fraktion 2 enthielt 55 mg (0,1 mmol, 71%) 36 als rotbraune kristalline Masse, nach Umkristallisation aus Aceton rotbraune Nadeln, Schmp. 197 - 199° (Zers.). - IR (CHCl₃): 3320w, 2997m, 2925m, 2830w, 2795w, 1668m, 1570s, 1510s, 1450s, 1423s, 1373m. - ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 5,05 (s, 5H, Cp); 2,75 (s, 6H, 2H₃C-N); 2,72 (s, 3H, H₃C-CO); 2,68 (s, 6H, 2H₃C-N); 2,20 (s, 3H, H₃C-C=N). - MS (70 eV): 389 (95, M⁺), 205 (100), 149 (43, 205-2CO), 124 (24, CpCo), 59 (66, Co), 58 (88), 43 (89, CH₃CO).

$C_{18}H_{24}N_3O_3Co$	(389,35)	Ber. C: 55,53 H: 6,21 N: 10,79
		Gef. C: 55,64 H: 5,91 N: 11,22

4.14. Reaktion von 3 mit O-Methylhydroxylaminhydrochlorid

Eine Lösung von 500 mg (1,3 mmol) 3 und 1,00 g (12,0 mmol) O-Methylhydroxylaminhydrochlorid in 35 ml EtOH/CHCl₃ (6:1) wurde unter RF 36 Std. gerührt. Nach Einengen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt an Al₂O₃ mit AcOEt/EtOH (99:1) chromatographiert.

Fraktion 1 enthielt 200 mg (0,5 mmol, 35%) [η^4 -3,4-Bis(dimethylamino)-2,5-(E,E)-bis-(1-Methoxyiminoethyl)cyclopentadienon](η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (37) als rote kristalline Masse, nach Umkristallisation aus Aceton rote Nadeln, Schmp. 173 - 175°. - IR (CHCl₃): 2960s, 2940s, 2900m, 2865m, 2820w, 2795w, 1570s, 1508s, 1450m, 1410s, 1385s, 1362m. - ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 5,10 (s, 5H, Cp); 3,94 (s, 6H, 2H₃C-O); 2,69 (s, 12H, 4H₃C-N); 2,22 (s, 6H, 2H₃C-C=N). - ¹³C-NMR (20,1 MHz, CDCl₃): 152,1 (s, 2C=N); 150,5 (s, C(1)); 106,4 (s, C(3), C(4)); 81,3 (d, Cp); 68,0 (s, C(2), C(5)); 61,1 (q, 2CH₃-O); 42,1 (q, 4CH₃-N); 16,0 (q, 2CH₃-C=N). - MS (70 eV): 432 (61, M⁺), 231 (100), 124 (23, CpCo), 59 (17, Co), 58 (20).



(432,41)

Ber. C: 55,55 H: 6,76

Gef. C: 55,32 H: 6,75

Fraktion 2 enthielt 200 mg (0,5 mmol, 35%) [η^4 -3,4-Bis(dimethylamino)-2,5-(E,Z)-bis-(1-Methoxyiminoethyl)cyclopentadienon](η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (38) als rote kristalline Masse, nach Umkristallisation aus Aceton rote Nadeln, Schmp. 181 - 183°. - IR (CHCl₃): 2960s, 2940s, 2900m, 2820w, 2797w, 1610m, 1568s, 1505m, 1450s, 1410m, 1402s, 1380s, 1365m. - ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 5,08 (s, 5H, Cp); 3,97 (s, 3H, H₃C-O); 3,81 (s, 3H, H₃C-O); 2,76 (s, 6H, 2H₃C-N); 2,59 (s, 6H, 2H₃C-N); 2,48 (s, 3H,

H₃C-C=N); 2,19 (s, 3H, H₃C-C=N). - ¹³C-NMR (20,1 MHz, CDCl₃): 153,1 (s, C=N); 151,2 (s, C=N); 148,4 (s, C(1)); 112,8 und 100,7 (2s, C(3), C(4)); 81,5 (d, Cp); 70,8 und 65,4 (2s, C(2), C(5)); 61,4 (q, CH₃-O); 60,8 (q, CH₃-O); 42,9 (q, 2CH₃-N); 39,4 (q, 2CH₃-N); 23,6 (q, CH₃-C=N); 15,7 (q, CH₃-C=N). - MS (70 eV): 432 (48, M⁺), 231 (100), 124 (22, CpCo), 59 (17, Co), 58 (21).

C ₂₀ H ₂₉ N ₄ O ₃ Co	(432,41)	Ber. C: 55,55 H: 6,76
		Gef. C: 55,50 H: 6,82

Fraktion 3 enthielt 30 mg (0,1 mmol, 5%) [η^4 -3,4-Bis(dimethylamino)-2,5-(Z,Z)-bis-(1-Methoxyiminoethyl)cyclopentadienon](η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (**39**) als rote kristalline Masse, nach Umkristallisation aus Aceton rote Nadeln, Schmp. 167 - 169°. - IR (CHCl₃): 2990w, 2965m, 2940m, 2900w, 2820w, 2800w, 1613w, 1570s, 1508m, 1453s, 1410m, 1403s, 1380m, 1368w. - ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 5,04 (s, 5H, Cp); 3,86 (s, 6H, 2H₃C-O); 2,67 (s, 12H, 4H₃C-N); 2,45 (s, 6H, 2H₃C-C=N). - MS (70 eV): 432 (25, M⁺), 231 (100), 124 (18, CpCo), 59 (16, Co), 58 (16).

C ₂₀ H ₂₉ N ₄ O ₃ Co	(432,41)	Ber. C: 55,55 H: 6,76
		Gef. C: 55,83 H: 6,68

4.15. Reaktion von **3** mit Natriumborhydrid

Eine Lösung von 500 mg (1,3 mmol) **3** in 50 ml MeOH/H₂O (9:1) wurde bei 0° mit 400 mg (10,5 mmol) NaBH₄ versetzt. Nach 3 Std. wurde das Eisbad entfernt und über Nacht bei RT gerührt. Nach Einengen des Reaktionsgemisches wurde mit 25 ml H₂O versetzt und mit CH₂Cl₂ (3 x 50 ml) ausge-

schüttelt. Nach Trocknen über wasserfreiem Na_2SO_4 und Einengen der organischen Phase wurde das Rohprodukt an Lobar-B (AcOEt/EtOH (4:1), 8 ml/Min.) chromatographiert.

Fraktion 1 enthielt 135 mg (0,4 mmol, 27%) [η^4 -3,4-Bis(dimethylamino)-2,5-R,S(oder S,R)-bis-(1-Hydroxyethyl)cyclopentadienon](η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (**40**) als rote kristalline Masse, nach Umkristallisation aus Aceton orangerote Nadeln, Schmp. 199 - 201°. - IR (CHCl_3): 3660w, 3280w br., 2998s, 2930s, 2850s, 2790m, 2470w, 1532s, 1503s, 1461s, 1450s, 1415s, 1390s, 1370s, 1315m, 1292s. - $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): 6,43 (br. s, 2H, H-O); 5,18 (s, 5H, Cp); 4,65 (q, $^3J = 6,5$, 2H, HC-O); 2,72 (s, 12H, $4\text{H}_3\text{C-N}$); 1,56 (d, $^3J = 6,5$, 6H, $2\text{H}_3\text{C}$). - MS (70 eV): 378 (10, M^+), 360 (16, $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$), 237 (59), 219 (100, $237 - \text{H}_2\text{O}$), 204 (35, $219 - \text{CH}_3$), 124 (9, CpCo), 59 (10, Co), 58 (26).

$\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_3\text{Co}$ (378,36) Ber. C: 57,14 H: 7,19

Gef. C: 57,17 H: 7,21

Fraktion 2 enthielt 140 mg (0,4 mmol, 28%) [η^4 -3,4-Bis(dimethylamino)-2,5-R,R(S,S)-bis-(1-Hydroxyethyl)cyclopentadienon](η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (**41**) als rote kristalline Masse, nach Umkristallisation aus Aceton orangerote Nadeln, Schmp. 161 - 163°. - IR (CHCl_3): 3660w, 3280w br., 2997s, 2930s, 2850s, 2795m, 2465w, 1533s, 1495s, 1463s, 1448s, 1418s, 1387s, 1367s, 1300s. - $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): 6,24 (br. s, 2H, H-O); 5,13 (s, 5H, Cp); 4,69 (q, $^3J = 6,5$, 2H, HC-O); 2,80 (s, 6H, $2\text{H}_3\text{C-N}$); 2,67 (s, 6H, $2\text{H}_3\text{C-N}$); 1,60 (d, $^3J = 6,5$, 3H, H_3C); 1,48 (d, $^3J = 6,5$, 3H, H_3C). - MS (70 eV): 378 (8, M^+), 360 (17, $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$), 237 (67), 219 (100, $237 - \text{H}_2\text{O}$), 204 (40, $219 - \text{CH}_3$), 124 (9, CpCo), 59 (10, Co), 58 (27).

$\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_3\text{Co}$ (378,36) Ber. C: 57,14 H: 7,19

Gef. C: 56,99 H: 7,04

Fraktion 3 enthielt 135 mg (0,4 mmol, 27%) [η^4 -3,4-Bis(dimethylamino)-2,5-S,R(oder R,S)-bis-(1-Hydroxyethyl)cyclopentadienon](η^5 -cyclopentadienyl)-cobalt (**42**) als rote kristalline Masse, nach Umkristallisation aus Aceton orange Nadeln, Schmp. 144 - 146°. - IR (CHCl₃): 3665w, 3300w br., 3005s, 2930s, 2865s, 2795m, 2470w, 1550s, 1500s, 1448s, 1418s, 1382s, 1368s. - ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 5,44 (br. s, 2H, H-O); 5,11 (s, 5H, Cp); 4,65 (q, ³J = 6,5, 2H, HC-O); 2,80 (s, 12H, 4H₃C-N); 1,66 (d, ³J = 6,5, 6H, 2H₃C). - MS (70 eV): 378 (11, M⁺), 360 (21, M⁺-H₂O), 237 (80), 219 (100, 237-H₂O), 204 (49, 219-CH₃), 124 (14, CpCo), 59 (15, Co), 58 (32).

C₁₈H₂₇N₂O₃Co (378,36) Ber. C: 57,14 H: 7,19

Gef. C: 56,98 H: 7,19

4.16. [η^5 -1,4-Diacetyl-2,3-bis(dimethylamino)-5-methoxycyclopentadienyl]-(η^5 -cyclopentadienyl)cobalticiniumtetrafluorborat (**43**)

Analog dem in [69] beschriebenen Verfahren wurden 500 mg (1,3 mmol) **3** in 50 ml CH₂Cl₂ gelöst, mit 500 mg (3,4 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluorborat versetzt und 5 Std. bei RT unter Stickstoff gerührt. Nach Filtration wurde die Reaktionslösung eingengt und an Al₂O₃ mit AcOEt/EtOH (9:1) chromatographiert. Abdampfen des Lösungsmittels ergab 495 mg (1,0 mmol, 78%) **43** als rote kristalline Masse²⁰⁾, nach Umkristallisation aus Aceton rote Nadeln, Schmp. 162 - 164°. - IR (CHCl₃): 3118w, 3025s, 3018s, 2935m,

²⁰⁾ Bei RT konnte durch Einleiten von Dimethylamin in eine Lösung von **43** in THF **3** quantitativ zurückgewonnen werden.

2875m, 2800w, 1705s, 1535s, 1485s, 1460s, 1415s, 1390s, 1360s. - ^1H -NMR (80 MHz, CDCl_3): 5,55 (s, 5H, Cp); 3,73 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C-O}$); 2,73 (s, 12H, $4\text{H}_3\text{C-N}$); 2,68 (s, 6H, $2\text{H}_3\text{C-CO}$). - ^{13}C -NMR (20,1 MHz, CDCl_3): 198,5 (s, 2C=O); 123,3 (s, C(5)); 108,6 (s, C(2), C(3)); 83,5 (d, Cp); 76,6 (s, C(1), C(4)); 61,4 (q, $\text{CH}_3\text{-O}$); 42,0 (q, $4\text{CH}_3\text{-N}$); 33,2 (q, $2\text{CH}_3\text{-CO}$). - MS (70 eV): 389 (41, M^+), 374 (75, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 331 (23, $374 - \text{CH}_3\text{CO}$), 288 (28, $331 - \text{CH}_3\text{CO}$), 265 (25, $389 - \text{CpCo}$), 124 (40, CpCo), 59 (23, Co), 58 (84), 43 (100, CH_3CO).

$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3\text{Co}^+\text{BF}_4^-$ (476,17) Ber. C: 47,93 H: 5,50

Gef. C: 47,66 H: 5,43

4.17. [η^5 -1,3-Diacetyl-2,4-bis(dimethylamino)-5-methoxycyclopentadienyl]-
(η^5 -cyclopentadienyl)cobalticeniumtetrafluorborat (44)

Analog dem in [69] beschriebenen Verfahren wurden 230 mg (0,6 mmol) 4 in 25 ml CH_2Cl_2 gelöst, mit 230 mg (1,6 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluorborat versetzt und 18 Std. bei RT unter Stickstoff gerührt. Nach Filtration wurde die Reaktionslösung eingengt und an Al_2O_3 mit AcOEt/EtOH (9:1) chromatographiert. Abdampfen des Lösungsmittels ergab 215 mg (0,5 mmol, 74%) 44 als rote kristalline Masse, nach Umkristallisation aus Aceton rote Nadeln, Schmp. 160 - 161°. - IR (CHCl_3): 3030s, 2940w, 2880w, 2805w, 1703s, 1530s, 1480m, 1460m, 1412s, 1382s, 1360m. - ^1H -NMR (80 MHz, CDCl_3): 5,56 (s, 5H, Cp); 3,90 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C-O}$); 2,83 (s, 6H, $2\text{H}_3\text{C-N}$); 2,67 (s, 9H, $2\text{H}_3\text{C-N}$ und $\text{H}_3\text{C-CO}$); 2,65 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C-CO}$). - ^{13}C -NMR (20,1 MHz, CDCl_3): 200,9 (s, C=O); 198,6 (s, C=O); 118,0, 116,1 und 112,8 (3s, C(2), C(4), C(5)); 83,1 (d, Cp); 75,0 und 67,4 (s, C(1), C(3));

64,1 (q, CH₃-O); 43,5 (q, 2CH₃-N); 42,3 (q, 2CH₃-N); 33,4 (q, CH₃-CO); 32,5 (q, CH₃-CO). - MS (70 eV): 389 (26, M⁺), 374 (100, M⁺-CH₃), 331 (22, 374-CH₃CO), 288 (36, 331-CH₃CO), 260 (22, 288-CO), 190 (22), 124 (34, CpCo), 59 (21, Co), 43 (29, CH₃CO).

C₁₉H₂₆N₂O₃Co⁺BF₄⁻ (476,17) Ber. C: 47,93 H: 5,50

Gef. C: 47,90 H: 5,73

4.18. [η⁵-1,2-Bis(dimethylamino)-3,5-dimethoxycarbonyl-4-methoxycyclopentadienyl](η⁵-cyclopentadienyl)cobalticeniumtetrafluorborat (45)

Analog dem in [69] beschriebenen Verfahren wurden 110 mg (0,3 mmol) 8 in 12,5 ml CH₂Cl₂ gelöst, mit 110 mg (0,7 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluorborat versetzt und 18 Std. bei RT unter Stickstoff gerührt. Nach Filtration wurde die Reaktionslösung eingengt und an Al₂O₃ mit AcOEt/EtOH (4:1) chromatographiert. Abdampfen des Lösungsmittels ergab 95 mg (0,2 mmol, 69%) 45 als rote kristalline Masse, nach Umkristallisation aus Aceton rote Nadeln, Schmp. 143 - 145°. - IR (CHCl₃): 3010w, 3018m, 2960m, 2940m, 2860m, 2800w, 1730s, 1550s, 1490s, 1450s, 1420s, 1393s. - ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 5,69 (s, 5H, Cp); 3,99 (s, 6H, 2H₃C-O); 3,82 (s, 3H, H₃C-O); 2,79 (s, 12H, 4H₃C-N). - ¹³C-NMR (20,1 MHz, CDCl₃): 163,9 (s, 2C=O); 125,5 (s, C(4)); 108,6 (s, C(1), C(2)); 84,8 (d, Cp); 67,5 (s, C(3), C(5)); 61,0 (q, CH₃-O); 54,3 (q, 2CH₃-O); 41,6 (q, 4CH₃-N). - MS (70 eV): 421 (5, M⁺), 406 (89, M⁺-CH₃), 251 (100), 219 (38), 124 (31, CpCo), 96 (44, (CH₃)₂NC≡CCO), 59 (26, Co), 58 (27), 45 (31, (CH₃)₂NH).

C₁₉H₂₆N₂O₅Co⁺BF₄⁻ (508,17) Ber. C: 44,91 H: 5,16

Gef. C: 44,99 H: 4,85

4.19. [η^5 -1,2-Bis(dimethylamino)-3,5-bis(dimethylaminocarbonyl)-4-methoxycyclopentadienyl](η^5 -cyclopentadienyl)cobalticeniumtetrafluorborat (46)

Analog dem in [69] beschriebenen Verfahren wurden 210 mg (0,5 mmol) 11 in 25 ml CH_2Cl_2 gelöst, mit 210 mg (1,4 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluorborat versetzt und 18 Std. bei RT unter Stickstoff gerührt. Nach Filtration wurde die Reaktionslösung eingengt und an Al_2O_3 mit AcOEt/EtOH (4:1) chromatographiert. Abdampfen des Lösungsmittels ergab 185 mg (0,5 mmol, 71%) 46 als rote kristalline Masse, nach Umkristallisation aus Aceton rote Nadeln, Schmp. 189 - 191°. - IR (CHCl_3): 3118w, 3035m, 2940m, 2870m, 2803w, 1720w, 1648s, 1517s, 1487s, 1456s, 1420s, 1402s. - $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): 5,64 (s, 5H, Cp); 3,82 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C-O}$); 3,05 (s, 6H, $2\text{H}_3\text{C-N}$); 3,03 (s, 6H, $2\text{H}_3\text{C-N}$); 2,80 (s, 12H, $4\text{H}_3\text{C-N}$). - $^{13}\text{C-NMR}$ (20,1 MHz, CDCl_3): 161,4 (s, 2C=O); 122,0 (s, C(4)); 107,3 (s, C(1), C(2)); 84,1 (d, Cp); 73,6 (s, C(3), C(5)); 60,0 (q, $\text{CH}_3\text{-O}$); 41,1 (q, $4\text{CH}_3\text{-N}$); 38,5 (q, $2\text{CH}_3\text{-N}$); 35,3 (q, $2\text{CH}_3\text{-N}$). - MS (70 eV): 447 (22, M^+), 432 (97, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 344 (20), 273 (24), 124 (83, CpCo), 72 (68, $\text{CON}(\text{CH}_3)_2$), 59 (31, Co), 58 (100).

$\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_3\text{Co}^+\text{BF}_4^-$ (534,25) Ber. C: 47,21 H: 6,04

Gef. C: 47,50 H: 6,15

4.20. [η^5 -1,4-Diacetyl-2,3-bis(dimethylamino)-5-hydroxycyclopentadienyl](η^5 -cyclopentadienyl)cobalticeniumchlorid (47)

Eine Lösung von 200 mg (0,5 mmol) 3 in 50 ml H_2O wurde mit konz. HCl auf pH 1 angesäuert und mit CH_2Cl_2 (3 x 25 ml) ausgeschüttelt. Nach

Trocknen der organischen Phase über wasserfreiem Na_2SO_4 und Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Et_2O aufgeschlämmt. Abnutschen über eine Glasfritte und Waschen mit Et_2O ergab 180 mg (0,4 mmol, 83%) 47 als braune kristalline Masse²¹⁾, nach Umkristallisation aus Aceton rotbraune Nadeln, Schmp. 156 - 157°. - IR (CHCl_3): 2975s, 2870w, 2800w, 1695s, 1525s, 1455s, 1418s, 1355m, 1300w. - ^1H -NMR (80 MHz, CDCl_3): 5,57 (s, 5H, Cp); 2,77 (s, 12H, $4\text{H}_3\text{C-N}$); 2,71 (s, 6H, $2\text{H}_3\text{C-CO}$). - ^{13}C -NMR (20,1 MHz, CDCl_3): 198,0 (s, 2C=O); 123,7 (s, C(5)); 108,5 (s, C(2), C(3)); 84,5 (d, Cp); 75,1 (s, C(1), C(4)); 42,5 (q, $4\text{CH}_3\text{-N}$); 33,0 (q, $2\text{CH}_3\text{-CO}$). - MS (70 eV): 374 (93, M^+), 331 (25, $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CO}$), 288 (32), 265 (28), 124 (68, CpCo), 59 (44, Co), 58 (100).

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3\text{Co}^+\text{Cl}^-$ (410,79) Ber. C: 52,62 H: 5,89

Gef. C: 52,48 H: 5,66

4.21. Reaktion von 48 mit Cerammoniumnitrat

Eine Lösung von 500 mg (1,0 mmol) 48 [110] in 50 ml Acetonitril wurde unter Argon bei 0° mit 3,50 g (6,4 mmol) $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ versetzt, mit 50 ml Pentan überschichtet und gerührt. Nach 20 Min. wurde die Pentanphase dekantiert und erneut Pentan zugegeben. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt und die vereinigten Pentanphasen eingeeengt. Chromatographie des Rohprodukts an SiO_2 mit Et_2O ergab nach Abdampfen des Lösungsmit-

21) Durch Chromatographie von 47 über Al_2O_3 mit AcOEt konnte 3 quantitativ zurückgewonnen werden.

tels 85 mg (0,2 mmol, 22%) 1,2,3-Triphenylcyclopropenylphenylketon (**49**) als gelbliche kristalline Masse, Schmp. 52 - 53°. - IR (CHCl₃): 3082m, 3060m, 3038m, 3004m, 2960m, 2930m, 2870m, 1725m, 1660s, 1600s, 1582m, 1492m, 1450s. - ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): 7,9 - 6,7 (m, 20H, H-arom.). - MS (70 eV): 372 (20, M⁺), 267 (14, M⁺-C₆H₅CO), 105 (100, C₆H₅CO), 77 (51, C₆H₅), 51 (22, C₄H₃).

C₂₈H₂₀O

(372,47)

Ber. C: 90,29 H: 5,41

Gef. C: 89,98 H: 5,51

4.22. Reaktion von **3** mit Cerammoniumnitrat

Eine Lösung von 500 mg (1,3 mmol) **3** in 50 ml Acetonitril wurde unter Argon bei 0° mit 4,00 g (7,3 mmol) Ce(NH₄)₂(NO₃)₆ versetzt, 30 Min. gerührt und eingeeengt. Nach Zugabe von 30 ml H₂O wurde mit CH₂Cl₂ (3 x 25 ml) ausgeschüttelt. Einengen der über wasserfreiem MgSO₄ getrockneten organischen Phase und Chromatographie des Rohprodukts an SiO₂ mit Et₂O ergab nach Abdampfen des Lösungsmittels 15 mg **50** als farblose kristalline Masse, Schmp. 86 - 87°. - IR (CHCl₃): 2990m, 2950m, 2940m, 2900w, 2880w, 2850w, 2810w, 1730s, 1655s, 1595s, 1478m, 1454m, 1412m, 1362m, 1325m, 1270m. - ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 5,34 (s, 1H, H-olef.); 3,28 (s, 3H, H₃C-N); 3,10 (s, 3H, H₃C-N); 2,55 (s, 3H, H₃C-CO); 2,36 (s, 6H, 2H₃C-N). - MS (70 eV): 212 (8, M⁺), 167 (45, M⁺-(CH₃)₂NH), 139 (17, 167-CO), 126 (17), 124 (22), 111 (72, (CH₃)₂NC≡CCOCH₃), 96 (100, (CH₃)₂NC≡CCO), 82 (26), 58 (63), 43 (20, COCH₃), 42 (21, C₂H₂O).

C₁₀H₁₆N₂O₃

(212,25)

HRMS

(Fragment C₈H₉NO₃)

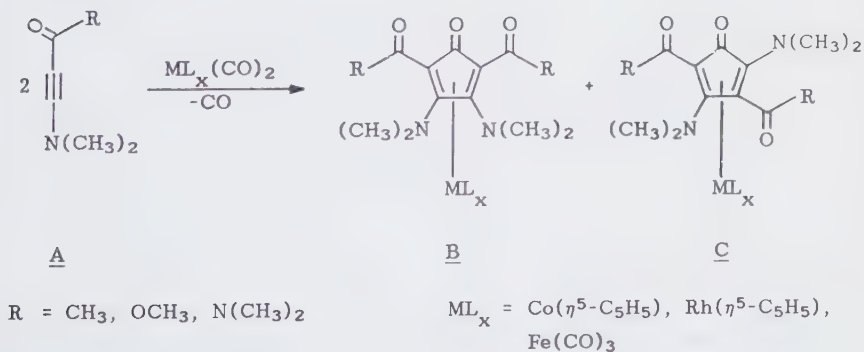
Ber. 167,0582

Gef. 167,0585

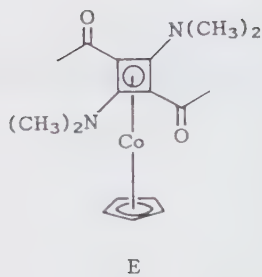
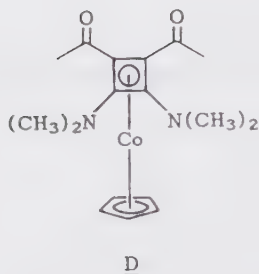
D. ZUSAMMENFASSUNG DER WICHTIGSTEN RESULTATE

1) a) Erstmals wurden Komplexe bisher unbekannter push-pull-Cyclopentadienone (B und C) durch Übergangsmetall-vermittelte [2+2+2]-Cycloaddition aus den entsprechenden Alkinen A erhalten. Die Umsetzungen fanden mit $\text{CpCo}(\text{CO})_2$, $\text{CpRh}(\text{CO})_2$ oder $\text{Fe}(\text{CO})_5$ statt.

b) In Gegenwart von $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ und $\text{CpRh}(\text{CO})_2$ entstanden als Hauptprodukte die ungekreuzten Isomeren B, in Gegenwart von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ dagegen die gekreuzten C.

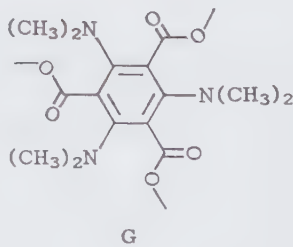
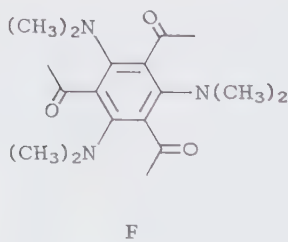


c) Als Nebenprodukte wurden die beiden regioisomeren push-pull-Cyclobutadiencobaltkomplexe D und E isoliert. Der Ligand in D ist das erste Beispiel eines ungekreuzten push-pull-Cyclobutadiens.

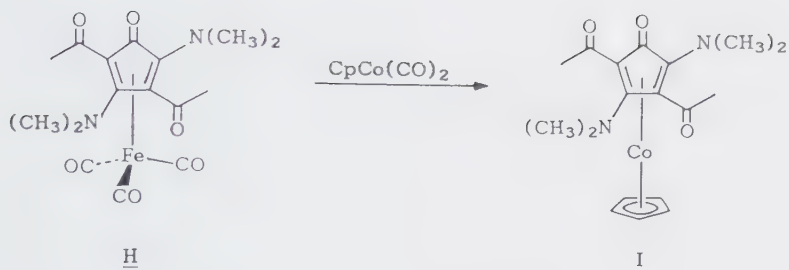


d) Zwecks eindeutiger Zuordnung der Substituentenlagen wurde von B [$R=CH_3$, $ML_x=Co(\eta^5-C_5H_5)$] und von D je eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt.

2) Neue vollständige push-pull-Benzolderivate (F und G) wurden durch bisher unbekannte Eisen-vermittelte [2+2+2]-Alkincyclotrimerisierung erhalten.



3) Durch Bestrahlen des Eisenkomplexes H in Gegenwart von $CpCo(CO)_2$ entstand der Cobaltkomplex I. Damit gelang erstmals eine $\eta^4-\pi$ -Ligand-transfer-Reaktion an Cyclopentadienonkomplexen.



4) Substituentenumfunktionalisierungen an Cyclopentadienoncobaltkomplexen des Typs B und C führten zu einigen neuen push-pull-Derivaten dieser Art.

LITERATUR

- [1] E. Hückel: "Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen", Verlag Chemie, Berlin 1938.
- [2] a) L.J. Schaad & B.A. Hess, Jr., J. Chem. Educ. 51, 640 (1974); b) B.A. Hess, Jr., L.J. Schaad & C.W. Holyoke, Jr., Tetrahedron 28, 5299 (1972).
- [3] K. Jug, J. Org. Chem. 48, 1344 (1983).
- [4] a) G. Maier, G. Fritschi & B. Hoppe, Angew. Chem. 82, 551 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. 9, 529 (1970); b) E.W. Garbisch & R.F. Sprecher, J. Am. Chem. Soc. 88, 3433 (1966); ibid. 88, 3434 (1966); ibid. 91, 6785 (1969); c) U. Krüerke & W. Hübel, Chem. Ber. 94, 2829 (1961).
- [5] G. Maier & F. Bosslet, Tetrahedron Lett. 1972, 1025.
- [6] M.P. Cava & M.J. Mitchell: "Cyclobutadiene and Related Compounds", Academic Press, New York, N.Y. 1967.
- [7] H.C. Longuet-Higgins & L.E. Orgel, J. Chem. Soc. 1956, 1969.
- [8] R. Criegee & G. Schröder, Angew. Chem. 71, 70 (1959).
- [9] a) W. Hübel & E.H. Braye, J. Inorg. Nucl. Chem. 10, 250 (1959); b) W. Hübel, E.H. Braye, A. Clauss, E. Weiss, U. Krüerke, D.A. Brown, G.S.D. King & C. Hoogzand, J. Inorg. Nucl. Chem. 9, 204, (1959).

- [10] G.F. Emerson, L. Watts & R. Pettit, J. Am. Chem. Soc. 87, 131 (1965).
- [11] J.D. Fitzpatrick, L. Watts, G.F. Emerson & R. Pettit, J. Am. Chem. Soc. 87, 3254 (1965).
- [12] L. Watts, J.D. Fitzpatrick & R. Pettit, J. Am. Chem. Soc. 87, 3253 (1965).
- [13] E.J. Corey & J. Streith, J. Am. Chem. Soc. 86, 950 (1964).
- [14] M. Rosenblum & C. Gatsonis, J. Am. Chem. Soc. 89, 5074 (1967).
- [15] M. Rosenblum & B. North, J. Am. Chem. Soc. 90, 1060 (1968).
- [16] E. Hedaya, R.D. Miller, D.W. McNeil, P.F. D'Angelo & D. Schissel, J. Am. Chem. Soc. 91, 1875 (1969).
- [17] a) W.H. Pirkle & M. Dines, J. Am. Chem. Soc. 90, 2318 (1968); b) W.H. Pirkle & L.H. McKendry, *ibid.* 91, 1179 (1969); c) O.L. Chapman, C.L. McIntosh & J. Pacansky, *ibid.* 95, 244 (1973); d) R.G.S. Pong & J.S. Shirk, *ibid.* 95, 248 (1973).
- [18] O.L. Chapman, C.L. McIntosh & J. Pacansky, J. Am. Chem. Soc. 95, 614 (1973).
- [19] C.Y. Lin & A. Krantz, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1972, 1111.
- [20] a) G. Maier, H.-G. Hartan & T. Sayrac, Angew. Chem. 88, 252 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. 15, 226 (1976); b) S. Masamune, Y. Sugihara, K. Morio & J.E. Bertie, Can. J. Chem. 54, 2679 (1976).
- [21] a) M.J.S. Dewar & A. Komornicki, J. Am. Chem. Soc. 99, 6174 (1977); b) H. Kollmar & V. Staemmler, *ibid.* 100, 4304 (1978); c) L.J. Schaad, B.A. Hess, Jr. & C.S. Ewig, *ibid.* 101, 2281 (1979).
- [22] a) A. Krantz, C.Y. Lin & M.D. Newton, J. Am. Chem. Soc. 95, 2744 (1973); b) O.L. Chapman, D. De La Cruz, R. Roth & J. Pacansky, *ibid.* 95, 1337 (1973).

- [23] S. Masamune, M. Suda, H. Ona & L.M. Leichter, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1972, 1268.
- [24] G. Maier & B. Hoppe, Tetrahedron Lett. 1973, 861.
- [25] R.D. Miller & E. Hedaya, J. Am. Chem. Soc. 91, 5401 (1969).
- [26] a) M.J.R. Tyermann, M. Kato, P. Kebarle, S. Masamune, O.P. Strausz & H.G. Gunning, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1967, 497;
b) J. Font, S.C. Barton & O.P. Strausz, ibid. 1970, 499.
- [27] A. Efraty, Chem. Rev. 77, 691 (1977).
- [28] H. Kimling & A. Krebs, Angew. Chem. 84, 952 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. 11, 932 (1972).
- [29] G. Lauer, C. Müller, K.-W. Schulte, A. Schweig & A. Krebs, Angew. Chem. 86, 597 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. 13, 544 (1974).
- [30] S. Masamune, N. Nakamura, M. Suda & H. Ona, J. Am. Chem. Soc. 95, 8481 (1973).
- [31] G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer & R. Matusch, Angew. Chem. 90, 552 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. 17, 520 (1978).
- [32] Y. Kobayashi, I. Kumandaki, A. Ohsawa, Y. Hanzawa & M. Honda, Tetrahedron Lett. 1974, 3001.
- [33] G. Maier, Angew. Chem. 86, 491 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. 13, 425 (1974).
- [34] T. Bally & S. Masamune, Tetrahedron 36, 343 (1980).
- [35] J.D. Roberts, Chem. Soc. Special Publication Nr. 12, S. 111, London 1958.
- [36] H.E. Simmons & A.G. Anastassiou, in [6], S. 395.
- [37] a) P. Breslow, D. Kivelevich, M.J. Mitchell, W. Fabian & K. Wendel, J. Am. Chem. Soc. 87, 5132 (1965); b) R. Breslow & T. Eicher, in [6], S. 41.

- [38] G. Berens, F. Kaplan, R. Rimermann, B.W. Roberts & A. Wissner, J. Am. Chem. Soc. 97, 7076 (1975).
- [39] G. Berens, Dissertation, University of Pennsylvania 1974.
- [40] R. Gompper & G. Seybold, Jerusalem Symp. Quantum. Chem. Biochem. 3, 215 (1971).
- [41] B.A. Hess, Jr. & L.J. Schaad, J. Org. Chem. 41, 3058 (1976).
- [42] R. Gompper & G. Seybold, Angew. Chem. 80, 804 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. 7, 824 (1968).
- [43] M. Neuenschwander & A. Niederhauser, Chimia 22, 491 (1968).
- [44] M. Neuenschwander & A. Niederhauser, Helv. Chim. Acta 53, 519 (1970).
- [45] a) H.J. Linder & B. von Gross, Angew. Chem. 83, 489 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. 10, 490 (1971); b) ibid., Chem. Ber. 107, 598 (1974).
- [46] M.J. Gallagher & H. Noerdin, Aust. J. Chem. 38, 997 (1985).
- [47] K. Ziegler & B. Schnell, Anal. Chem. 445, 266 (1925).
- [48] F.R. Japp & C.I. Burton, J. Chem. Soc. 1887, 420.
- [49] M.A. Ogliaruso, M.G. Romanelli & E.I. Becker, Chem. Rev. 65, 261 (1965).
- [50] a) R.S. Dickson & G. Wilkinson, Chem. Ind. (London) 1963, 1432; b) J.L. Boston, D.W.A. Sharp & G. Wilkinson, J. Chem. Soc. 1962, 3488.
- [51] C. Hoogzand & W. Hübel, Tetrahedron Lett. 1961, 637.
- [52] G. Maier & S. Pfriem, Angew. Chem. 90, 551 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. 17, 519 (1978).
- [53] G.N. Schrauzer, Chem. Ind. (London) 1958, 1403.
- [54] R. Markby, H.W. Sternberg & I. Wender, Chem. Ind. (London) 1959, 1381.

- [55] W.H. Weiss, R.C. Merényi & W. Hübel, Chem. Ind. (London) 1960, 407.
- [56] a) K. Hafner & K. Goliasch, Chem. Ber. 94, 2909 (1961); b) C.H. DePuy, M. Isaks, K.L. Eilers & G.F. Morris, J. Org. Chem. 29, 3503 (1964); c) D.C. DeJongh & A. Brent, J. Org. Chem. 35, 4204 (1970).
- [57] O.L. Chapman & C.L. McIntosh, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1971, 770.
- [58] O.L. Chapman & L.J. Abelt, 184th ACS Nat. Meeting 1982, Abstract No. 137.
- [59] G. Maier, L.H. Franz, H.-G. Hartan, K. Lanz & H.P. Reisenauer, Chem. Ber. 118, 3196 (1985).
- [60] a) A. Schweig & W. Thiel, J. Comput. Chem., 1, 129 (1980); b) N. Tyutyulkov & G. Neikov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 10, 313 (1977); c) G. Buemi, F. Zuccarello & A. Raudino, Theochem 1, 137 (1981).
- [61] M.A. Fox, K. Campbell, G. Maier & L.H. Franz, J. Org. Chem. 48, 1762 (1983).
- [62] a) C. Müller, A. Schweig & H. Vermeer, J. Am. Chem. Soc. 97, 982 (1974); b) R.A. Thuraisingham & S.H.M. Nilar, Int. J. Quantum Chem. 18, 397 (1980).
- [63] H.-O. Kalinowski, L.H. Franz & G. Maier, Org. Magn. Reson. 17, 6 (1981).
- [64] P.A. Baron & R.D. Brown, Chem. Phys. 1, 444 (1973).
- [65] A. Watanabe, H. Yamaguchi, Y. Amako & H. Azumi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 41, 2196 (1968).
- [66] H. Lumbroso, C. Pigenet & R. Guillard, Comptes Rendus 270C, 1905 (1970).

- [67] a) E.R.F. Gesing, J.P. Tane & K.P.C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **92**, 1057 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed.* **19**, 1023 (1980); b) G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, K.-D. Malsch & R. Matusch, *Chem. Ber.* **114**, 3965 (1981); c) G. Maier, H.W. Lage & H.P. Reisenauer, *Angew. Chem.* **93**, 1010 (1981); *Angew. Chem. Int. Ed.* **20**, 976 (1981); d) L.F. Fieser, *Org. Synth.* **46**, 44 (1966); e) W. Dilthey & F. Quint, *J. Prakt. Chem.* **128**, 139 (1930).
- [68] a) P.A. Corrigan & R.S. Dickson, *Aust. J. Chem.* **34**, 1401 (1981); b) A. Clearfield, R. Gopal, M.D. Rausch, E.F. Tokas, F.A. Higbie & I. Bernal, *J. Organomet. Chem.* **135**, 229 (1977); c) M.D. Rausch, E.F. Tokas, E.A. Mintz, A. Clearfield, M. Mangion & I. Bernal, *ibid.* **172**, 109 (1979); d) M.D. Rausch, E.F. Tokas & S.A. Gardner, *ibid.* **212**, 247 (1981); e) E.R.F. Gesing & K.P.C. Vollhardt, *ibid.* **217**, 105 (1981); f) F. Canziani & M.C. Malatesta, *ibid.* **90**, 235 (1975); g) J.L. Davidson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 113.
- [69] J.P. Tane & K.P.C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **94**, 642 (1982); *Angew. Chem. Int. Ed.* **21**, 617 (1982); *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1360.
- [70] P.C. Auderset, Diplomarbeit, Universität Zürich 1983.
- [71] T.C.C. Gartenmann, Diplomarbeit, Universität Zürich 1983.
- [72] a) G. Jaouen & R. Debar, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 1015; b) G. Jaouen & A. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 4667 (1975); c) G. Jaouen, A. Meyer & G. Simmonneaux, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 813.
- [73] a) K.H. Dötz, I. Pruskil & J. Mühlemeier, *Chem. Ber.* **115**, 1278 (1982); b) K.H. Dötz, *J. Organomet. Chem.* **140**, 177 (1977).
- [74] a) B. Nicholls & M.C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1959**, 551; b) C.N. Matthews, T.A. Magee & J.H. Wotiz, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 2273

- (1959); c) T. Kruck, Chem. Ber. 97, 2018 (1964); d) F. Zingales, A. Chiesa & F. Basolo, J. Am. Chem. Soc. 88, 2707 (1966); e) J.A. Segal, M.L.H. Green, J.C. Daran & K. Prout, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1976, 766; f) J.F. White & M.F. Farona, J. Organomet. Chem. 37, 119 (1972).
- [75] a) Y. Shvo & E. Hazum, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1974, 336; b) H. Alper, J. Organomet. Chem. 96, 95 (1975); c) M. Franck-Neumann & D. Martina, Tetrahedron Lett. 1975, 1759; d) A.J. Pearson, J. Chem. Soc, Perkin Trans. 1 1977, 2069.
- [76] a) D.H.R. Barton, A.A.L. Gunatilaka, T. Nakanishi, H. Patin, D.A. Widdowson & B.R. Worth, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1976, 821; b) G.F. Emerson, J.E. Mahler, R. Kochhar & R. Pettit, J. Org. Chem. 29, 3620 (1964); c) C.H. Mauldin, E.R. Biehl & P.C. Reeves, Tetrahedron Lett. 1972, 2955.
- [77] A. Hafner, W. von Philipsborn & A. Salzer, Angew. Chem. 97, 136 (1985); Angew. Chem. Int. Ed. 24, 126 (1985).
- [78] E.J. Corey & G. Moinet, J. Am. Chem. Soc. 95, 7185 (1973).
- [79] D.J. Thompson, J. Organomet. Chem. 108, 381 (1976).
- [80] B.F.G. Johnson, J. Lewis, D.J. Thompson & B. Heil, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1975, 567.
- [81] E.R.F. Gesing, unveröffentlichte Versuche.
- [82] A. Bou, M.A. Pericas, F. Serratos, J. Claret, J.M. Feliu & C. Muller, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1982, 1305.
- [83] M.M. Baizer, "Organic Electrochemistry", Marcel Dekker, New York 1973.
- [84] a) H. Lehmkuhl, W. Leuchte & E. Janssen, J. Organomet. Chem. 30, 407 (1971); b) F. Eivazi, W.M. Lewis & K.M. Smith, Tetrahedron Lett.

- 1977, 3083; c) A. Giraudeau, A. Louati, H.J. Callot & M. Gross, *Inorg. Chem.* 20, 769 (1981).
- [85] T. LePage, K. Nakasuji & R. Breslow, *Tetrahedron Lett.*, 26, 5919 (1985).
- [86] P.M. Maitlis & M.L. Games, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 1887 (1963).
- [87] a) A.N. Nesmeyanov, K.N. Anisimov, N.E. Kolobova & A.A. Pasynskii, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 182, 112 (1968); b) C.T. Sears, Jr. & F.G.A. Stone, *J. Organomet. Chem.* 11, 664 (1968); c) P.M. Maitlis & P.M. Games, *Chem. Ind. (London)* 1963, 1624; d) P.M. Maitlis & A. Efraty, *J. Organomet. Chem.* 4, 172 (1965); e) *ibid.*, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 3744 (1967).
- [88] D.F. Pollock & P.M. Maitlis, *J. Organomet. Chem.* 26, 407 (1971).
- [89] A. Stockis & R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 2952 (1980).
- [90] a) Y. Wakatsuki, O. Nomura, K. Kitaura, K. Morokuma & H. Yamazaki, *J. Am. Chem. Soc.* 105, 1907 (1983); b) H. Yamazaki & Y. Wakatsuki, *J. Organomet. Chem.* 139, 157 (1977).
- [91] C.A. Tolman, *Chem. Rev.* 77, 313 (1977).
- [92] W. Hoogenstraaken, J. Tipker & A. Verloop, in E.J. Ariens, "Drug Design", Academic Press, New York, N.Y., Band VII (1976).
- [93] A. Zywiets, persönliche Mitteilung.
- [94] J.H. Bieri, A.S. Dreiding, T.C.C. Gartenmann, E.R.F. Gesing, R.W. Kunz & R. Prewé, *J. Organomet. Chem.* 306, 241 (1986).
- [95] P. Pino & G. Braca, in P. Pino & I. Wender, "Organic Syntheses via Metal Carbonyls", J. Wiley & Sons, New York, N.Y., Band II (1977).
- [96] E.R.F. Gesing, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1982, 426.
- [97] K.P.C. Vollhardt, *Angew. Chem.* 96, 525 (1984); *Angew. Chem. Int. Ed.* 23, 539 (1984).

- [98] C. Rentsch, M. Slongo, W. Stadelmann & M. Neuenschwander, *Chimia* 27, 70 (1973).
- [99] E.R.F. Gesing, Final Research Report, University of California, Berkeley (1981).
- [100] H.-O. Kalinowski, S. Berger & S. Braun, "¹³C-NMR-Spektroskopie", Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1984.
- [101] A. Hafner, unveröffentlichte Versuche.
- [102] M. Schlosser & B. Schaub, *Chimia* 36, 396 (1982).
- [103] R. Gompper & H. Glöckner, *Angew. Chem.* 96, 48 (1984); *Angew. Chem. Int. Ed.* 23, 53 (1984).
- [104] M. Neuenschwander & A. Niederhäuser, *Helv. Chim. Acta.* 53, 519 (1970).
- [105] R. Weiss & J.N. Murrell, *Tetrahedron* 27, 2877 (1971).
- [106] B.A. Hess, Jr., L.J. Schaad & C.W. Holyoke, Jr., *Tetrahedron* 28, 3657 (1972).
- [107] R. Gompper, J. Kroner, G. Seybold & H.-U. Wagner, *Tetrahedron* 32, 629 (1976).
- [108] H.-J. Gais, K. Hafner & M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta.* 52, 2641 (1968).
- [109] W.P. Fehlhammer, W.A. Herrmann & K. Oefele: "Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie", Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, Band III, 3. Aufl. 1981, S. 1882 und darin zitierte Referenzen.
- [110] M.D. Rausch & R.A. Genetti, *J. Org. Chem.* 35, 3888 (1970).
- [111] G.M. Sheldrick, *SHELXTL*, Revision 5.1, Universität Göttingen (1985).

Lebenslauf

Am 2. Oktober 1957 wurde ich, Philippe Charles Auderset, Bürger von Cressier sur Morat (FR) und Winterthur (ZH), in Zürich geboren. Nach der Primar- und Sekundarschule in Winterthur, besuchte ich die Lehramtsschule Winterthur, die ich 1978 mit dem kantonalen Zürcher Maturitätszeugnis abschloss.

Im Wintersemester 1978/79 immatrikulierte ich mich an der Philosophischen Fakultät II der Universität Zürich zum Studium der Chemie, das ich im Frühjahr 1984 mit dem Diplom mit Hauptfach Organische Chemie und Nebenfach Biochemie abschloss. Sowohl die Diplomarbeit über die Synthese von (η^4 -2-Halogeno-5-trimethylsilylcyclopentadienon)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt-komplexen als auch die vorliegende Dissertation entstanden im Arbeitskreis von Prof. A.S. Dreiding, unter der Anleitung von Dr. E.R.F. Gesing. Seit 1985 bin ich als Assistent am Organisch-chemischen Institut der Universität Zürich tätig.

Während meiner Ausbildung besuchte ich Vorlesungen der folgenden Damen und Herren Professoren und Dozenten:

J.H. Ammeter, R. Bachofen, E. Batschelet, K. Bernauer, A.S. Dreiding, E. Dubler, R. Engfer, C.H. Eugster, H. Fischer, E.R.F. Gesing, R. Grauer, J.R. Günter, B. Gutte, H.-J. Hediger, H. Heimgartner, J. Hertz, P. Hess, M. Hesse, R. Hollenstein, J.R. Huber, J. Kägi, M. Karpf, R.W. Kunz, K. Lerch, W. Ludwig, V. Meyer, H.R. Oswald, H. Paul, W. von Phillipsborn, R. Rössel, P. Rüedi, A. Salzer, W. Schaffner, P.A. Stadtler, A. Vasella, S. Vepřek, M. Viscontini, G. Wagnière, W.D. Woggon.

